



Escola de Camins

Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

Estudi i optimització del procés d'evaporació al buit de purins de porc per a la recuperació d'amoníac

Treball realitzat per:

Lluís Morey Gual

Dirigit per:

Dr. Xavier Flotats Ripoll

Dr. August Bonmatí

Màster en:

Enginyeria ambiental

Barcelona, **20/09/2017**

Departament d'Enginyeria Agroalimentària i Biotecnologia

Estudi i optimització del procés d'evaporació al buit de purins de porc per a la recuperació d'amoníac

Treball de Final de Màster

Tutor: Dr. Xavier Flotats Ripoll

Dirigit per: Dr. August Bonmatí i Laura Burgos

Lluís Morey Gual

Barcelona, Setembre 2017

Agraïments

Abans de començar voldria donar les gràcies a totes aquelles persones que han influït i han fet possible la realització d'aquest treball.

- A Xavier Flotats per cautivar-me amb el món de l'enginyeria ambiental i la investigació. Per tot el que he après gràcies a ell i facilitar-me l'entrada a aquest món.
- A August Bonmatí per la confiança que ha depositat en jo, pels consells i el coneixement que m'ha transmès al llarg dels anys que hem treballat plegats.
- A Roberto Luis Estéfano per la realització d'aquest projecte, la seva implicació i uns "asados" dignes d'un rei.
- A tot l'equip del GIRO, sobretot a les Míriams, Laura, Josep, Nancy, Víctor, Marta i Ana pels bons moments al menjador que han fet de la feina un ambient més agradable i animat.
- A Laura Burgos i Eduard Muñoz per les sobredosis de cafeïna, converses d'estrès i els bons moments passats fins a hores intempestuoses que han creat un gran record de la meva estada al GIRO, per aconseguir treure'm un somriure en qualsevol situació i aconseguir una desconexió del treball necessària en alguns moments per poder continuar connectant cables, bombes, desobturar reactors, o bé evitar que llenci el destil·lador per la finestra... A més de tot el coneixement i experiència que m'han aportat.
- A la meua família per tot el suport al llarg de la meua vida, pels coneixements i consells que m'han donat, i sobretot per aguantar-me aquests 25 anys.
- A la meua família de Barcelona, tots els companys i amics que tinc aquí, que m'han ajudat a desconnectar cada dia al tornar de la feina, per les cerveses, viatges, i bons moments compartits.

Resum

La contaminació atmosfèrica és un problema tant a nivell local com global, causat per l'emissió de determinades substàncies que, ja sigui per elles mateixes, o com a resultat d'una reacció entre elles, ocasionen efectes perjudicials a la salut humana i al medi ambient.

En particular, els òxids de nitrogen (NO_x) són un grup de gasos formats per òxid nítric (NO) i diòxid de nitrogen (NO_2), provinents de processos de combustió en vehicles motoritzats i plantes elèctriques. En relació al transport rodat, és important esmentar les normes EURO, que fixen els valors límit d'emissions de contaminants en els vehicles nous. Aquestes normes es defineixen en una sèrie de directives de la Unió Europea, cada cop més restrictives.

D'altra banda, no es cap novetat la problemàtica de les dejeccions ramaderes a Catalunya, en concret dels purins de porc, que presenten un elevat contingut en nitrogen i en especial de nitrogen en forma amoniacal que dificulta la seva gestió i si aquesta no es fa correctament ocasiona problemes ambientals, contaminació de sòls i agües subterrànies.

És per això que l'objectiu del present estudi es confluir aquestes dues problemàtiques per tal d'obtenir una solució combinada, és a dir, aprofitar l'excés de nitrogen amoniacal dels purins per disminuir les emissions de NO_x en el transport rodat. Es pretén volatilitzar l'amoníac present en els purins per aconseguir un producte susceptible de ser emprat directament com a fertilitzant o bé com a matèria primera per a la producció d'urea, la qual s'utilitza per a la formulació d'AdBlue® (sistema SCR).

L'estudi s'ha realitzat en dos equips d'evaporació. El primer consisteix en la utilització d'un rotavapor per determinar els valors òptims de pressió, temperatura i pH necessaris per una evaporació de nitrogen amoniacal eficient minimitzant alhora l'evaporació d'aigua. A una pressió de 12,5 kPa, les condicions òptimes per evaporar nitrogen amoniacal i minimitzar l'evaporació d'aigua són $\text{pH}=11$ i $T=45^\circ\text{C}$ amb un màxim d'evaporació del 68,9% de N-NH_4 .

El segon dispositiu experimental és una planta pilot de 30 L de capacitat que s'ha emprat per estudiar l'efecte que tenen les característiques dels purins (ST , NH_4^+) en l'evaporació de nitrogen amoniacal. S'ha vist que un contingut elevat de sòlids presenta un efecte inhibitori en l'evaporació, ja que dificulta aquesta volatilització del nitrogen, però si s'aconsegueix una agitació/homogeneïtzació adequada aquest efecte disminueix. Així doncs, el flux d'evaporació està directament relacionat amb la concentració inicial de nitrogen amoniacal, assolint-se un flux de $50 \text{ gN-NH}_4/\text{m}^2\text{h}$ quan la concentració inicial del purí és de 4,376 mg/L.

A partir dels resultats obtinguts, es pot concloure que l'evaporació al buit a baixa temperatura permet recuperar l'amoníac dels purins (bioamoníac). Aquest pot ésser utilitzat a la vegada com a fertilitzant o com a matèria prima per sintetitzar urea amb l'objectiu de controlar les emissions de NO_x .

Paraules clau: Òxids de nitrogen, tractament de purins, evaporació al buit, rotavapor, bioamoníac, urea.

Resumen

La contaminación atmosférica es un problema tanto a nivel local como global, causado por la emisión de determinadas sustancias que, ya sea por sí mismas, o como resultado de una reacción entre ellas, ocasionan efectos perjudiciales en la salud humana y el medio ambiente.

En particular, los óxidos de nitrógeno (NOx) son un grupo de gases formados por óxido nítrico (NO) y dióxido de nitrógeno (NO₂), provenientes de procesos de combustión en vehículos motorizados y plantas eléctricas. En relación al transporte rodado, es importante mencionar las normas EURO, que fijan los valores límite de emisiones de contaminantes en los nuevos vehículos. Estas normas se definen en una serie de directivas de la Unión Europea, cada vez más restrictivas.

Por otra lado, no es ninguna novedad la problemática de las deyecciones ganaderas en Catalunya, en concreto de los purines de cerdo, que presentan un elevado contenido en nitrógeno y en especial de nitrógeno en forma amoniacal que dificulta su gestión y si ésta no se hace correctamente ocasiona problemas ambientales, contaminación de suelos y aguas subterráneas.

El objetivo del presente estudio es confluir estas dos problemáticas aprovechando el exceso de nitrógeno amoniacal de los purines para disminuir las emisiones de NOx en el transporte rodado. Se pretende volatilizar el amoníaco presente en los purines para conseguir un producto susceptible de ser empleado directamente como fertilizante o como materia prima para la producción d'urea, la cual se utiliza para la formulación de AdBlue® (sistema SCR).

El estudio se realiza con dos equipos de evaporación. El primero consiste en la utilización de un rotavapor para determinar los valores óptimos de presión, temperatura y pH necesarios para una evaporación de nitrógeno amoniacal eficiente minimizando a su vez la evaporación de agua. A una presión de 12,5 kPa, las condiciones óptimas para evaporar nitrógeno amoniacal y minimizar la evaporación de agua son pH = 11 y Tª = 45°C con un máximo de evaporación del 68,9% del N-NH₄⁺.

El segundo dispositivo experimental es una planta piloto de 30 L de capacidad que se ha utilizado para estudiar el efecto que tienen las características de los purines (ST, NH₄⁺) en la evaporación de nitrógeno amoniacal. Se ha visto que un contenido elevado de sólidos presenta un efecto inhibitorio en la evaporación, ya que dificulta esta volatilización del nitrógeno, pero si se consigue una agitación / homogeneización adecuada este efecto disminuye. Así pues, el flujo de evaporación está directamente relacionado con la concentración inicial de nitrógeno amoniacal, lográndose un flujo de 50 gN-NH₄⁺ / m²h cuando la concentración inicial del purín es de 4,376 mg / L.

A partir de los resultados obtenidos, se puede concluir que la evaporación al vacío a baja temperatura permite recuperar el amoníaco de los purines (bioamoníaco). Este puede ser utilizado a la vez como fertilizante o como materia prima para sintetizar urea con el objetivo de controlar las emisiones de NO_x.

Palabras clave: Óxidos de nitrógeno, tratamiento de purines, evaporación al vacío, rotavapor, bioamoníaco, urea.

Abstract

Air pollution is a problem both locally and globally, caused by the emission of certain substances which, either by themselves or as a result of a reaction between them, cause detrimental effects on human health and the environment.

In particular, nitrogen oxides (NO_x) are a group of gases formed by nitric oxide (NO) and nitrogen dioxide (NO₂), produced by combustion processes in motor vehicles and power plants. In relation to road transport, it is important to mention the EURO standards, which set pollution emission limits for new vehicles. These standards are defined in terms of increasingly restrictive European directives.

On the other hand, there is nothing new about the problem of livestock manure in Catalonia, specifically pig pigs, which have a high nitrogen content and, in particular, nitrogen in ammonia that makes it difficult to manage and if it is not doing correctly causes environmental problems, soil and groundwater contamination.

Therefore, the objective of the present study is to combine these two problems to obtain a combined solution, ie to take advantage of excess ammoniacal nitrogen from slurry to reduce NO_x emissions in road transport. It is intended to volatilize the ammonia present in the slurry to obtain a product that can be used directly as fertilizer or as a raw material for the production of urea, used for the formulation of AdBlue® (SCR system).

The study is divided into two evaporation experimental systems. The first one consists on the use of a rotary evaporator to determine the optimum values of pressure, temperature and pH required for an efficient ammoniacal nitrogen evaporation while minimizing the evaporation of water. At a pressure of 12,5 kPa, optimum conditions for evaporating ammoniacal nitrogen and minimizing water evaporation are pH=11 and T=45 °C with a maximum evaporation of 68,9% of N-NH₄.

The second experimental design consists of a pilot plant of 30 L capacity to study the effect of the slurry characteristics (ST, NH₄⁺) on the evaporation of ammoniacal nitrogen. It has been found that a high solids content has an inhibitory effect on evaporation, since this volatilization of nitrogen is difficult, but if suitable agitation/homogenization is achieved, this effect tends to decrease. Thus, the evaporation flow is directly related to the initial concentration of ammoniacal nitrogen, achieving a flow of 50 gN-NH₄ / m²h when the initial purine concentration is 4,376 mg / L.

Based on the results obtained, it can be concluded that vacuum evaporation at low temperature allows to recover ammonia from slurry (bio-ammonia). This can be used at the same time as a fertilizer or as a raw material to synthesize urea with the aim of controlling NO_x emissions.

Key words: Nitrogen oxides, slurry treatment, vacuum evaporation, rotary evaporator, bio-ammonia, urea.

Índex

1.	INTRODUCCIÓ	8
1.1.	Context històric	8
1.2.	La problemàtica dels òxids de nitrogen (NO_x)	9
1.3.	Mesures per a la reducció d'emissions de NO_x	11
1.4.	AdBlue®. Una solució d'urea	12
1.5.	La problemàtica dels purins	14
1.6.	Recuperació d'amoniac en purins de porc	14
1.6.1.	Stripping-absorció	15
1.6.2.	Concentració tèrmica o evaporació:	16
1.6.3.	Precipitació d'estruvita:	17
1.7.	Evaporació al buit d'amoniac	18
1.8.	Síntesi d'Adblue®	19
1.8.1.	Obtenció d'urea	19
2.	OBJECTIUS	22
4.	MATERIALS I MÈTODES	23
4.1.	Sistema Rotavapor	23
4.1.1.	Assaig 1:	24
4.1.2.	Assaig 2:	25
4.1.3.	Assaig 3:	25
4.1.4.	Assaig 4:	26
4.2.	Sistema AMMONEVA	28
4.2.1.	Assaig 1	30
4.2.2.	Assaig 2	31
5.	RESULTATS I DISCUSSIÓ	33
5.1.	Sistema Rotavapor	33
5.1.1.	Assaig 1	33
5.1.2.	Assaig 2	34
5.1.3.	Assaig 3	35
5.1.4.	Assaig 4	37
5.2.	Sistema AMMONEVA	40
5.2.1.	Assaig 1	40
5.2.2.	Assaig 2	43
5.3.	Caracterització de les aigües amoniacals	45
5.3.1.	Aigües amoniacals Rotavapor	45
5.3.2.	Aigües amoniacals AMMONEVA	46
6.	CONCLUSIONS	50
7.	CONSIDERACIONS FUTURES	52
8.	REFERÈNCIES BIBLIOGRÀFIQUES	53

1. Introducció

1.1. Context històric

Segons la Directiva 84/360/CEE “del Consejo relativa a la lucha contra la contaminación atmosférica procedente de las instalaciones industriales”, s’entén la contaminació atmosfèrica com la introducció a l’atmosfera, per part de l’ésser humà, directament o indirectament, de substàncies o energia que tinguin una acció nociva de tal naturalesa que posi en perill la salut de l’ésser humà, que ocasioni danys als recursos biològics i als ecosistemes, que deteriori els bens materials, i que danyi o perjudiqui les activitats recreatives i altres usos legítims del medi ambient.

És per això que, tot i que avui en dia es relaciona la contaminació atmosfèrica amb l’aparició de grans xemeneies industrials a partir de la segona meitat del segle XVIII, és des del descobriment del foc pels nostres avantpassats que l’ésser humà ha estat exposat a aquest tipus de contaminació (Borsos *et al.*, 2003; Rossotti, 1993).

És veritat però, que els problemes importants de contaminació atmosfèrica van començar a la Revolució Industrial, amb el desenvolupament de la màquina de vapor i l’augment en l’ús de combustibles fòssils. A més, amb l’aparició dels actuals mitjans de transport des de l’inici del segle XX, s’incrementa progressivament l’emissió de contaminants atmosfèrics ocasionant greus problemes de contaminació i danys a la salut humana com va ocórrer en l’episodi de “smog” de Londres al 1952, que ocasionà prop de 4000 morts a causa d’elevades concentracions de SO₂ i material particulat (Baldasano, 1999).

Des d’aquesta situació d’alarma s’han realitzat molts progressos en referència a la comprensió i control de la contaminació atmosfèrica. Mitjançant la comprensió detallada de la química i física del procés de combustió s’han dissenyat mètodes per a l’eliminació de substàncies no desitjades en les corrents de gas abans de l’emissió a l’atmosfera (Seinfeld, 2004). A la taula 1 s’indiquen algunes de les mesures i actuacions per aconseguir una millora de la qualitat de l’aire post-London 1952.

Taula 1. Mesures i actuacions per a la millora de la qualitat de l’aire a la segona meitat del segle XX (Seinfeld, 2004).

1955	Identificació de la contaminació atmosfèrica com un problema nacional a UK en la “Air Pollution Control Act”
1963	Establiment d’estàndards d’emissió per a plantes energètiques i siderúrgiques en la “Clean Air Act of 1963”
1970	Aprovació de la “Clean Air Act of 1970” que representa el primer estatut mediambiental, establint nous límits d’emissió per fonts mòbils i estacionaries
1975	Introducció del catalitzador en vehicles, que redueix en un 96% les emissions de monòxid i diòxid de carboni, i un 75% les emissions d’òxids de nitrogen
1988	La EPA estableix la “Indoor Air Division of the Office of Air and Radiation” per establir estàndards de qualitat d’aire en interiors
1990	El Congrés (USA) aprova la “Clean Air Act of 1990”, endurint els estàndards d’emissions dels automòbils, proposant l’ús de combustible amb baix contingut de sulfurs i obligant l’ús de les millors tecnologies de control disponibles
2001	La Cort Suprema (USA) dóna suport als estàndards de contaminació atmosfèrica referents a la salut.

És a partir de l'aprovació de la "Clean Air Act of 1990", amb la introducció de combustibles amb baixa concentració de sofre, que la problemàtica de les emissions de SO_2 disminueix notablement. No obstant, l'augment demogràfic ha ocasionat un augment del trànsit rodat, i com a conseqüència un increment en l'emissió d'òxids de nitrogen (NO_x), monòxid de carboni (CO) i material particulat (PM) (Palmgren, 1999; Meschini *et al.*, 2014), substituint un problema de contaminació atmosfèrica per un altre.

A Europa, aquestes emissions de vehicles es regulen a través d'una sèrie de normes de rendiment i carburants incloses en la Directiva de 1998 "relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo (98/70/CE)" i les normes d'emissions de vehicles "normes EURO". Tot i aquestes regulacions, els límits de qualitat de l'aire s'han vist superats en varies ocasions a Espanya, sobretot a les grans ciutats com Madrid i Barcelona.

Antonio Cerrillo (2016), senyala que la preocupació es centra bàsicament en el diòxid de nitrogen (NO_2), que supera els valor legals a Madrid i Barcelona, i no ha baixat en els últims deu anys, quan l'aplicació de les normatives Euro d'homologació dels vehicles dièsel hauria d'haver actuat. El problema s'ha enquistat mentre les ciutats han augmentat el nombre de cotxes dièsel sense la tecnologia adequada per reduir l'emissió de gasos, amb valor 5, 6 i fins a 10 i 15 vegades superiors al que presentaven les proves d'homologació en laboratori (Cerrillo, 2016).

1.2. La problemàtica dels òxids de nitrogen (NO_x)

El nitrogen molecular diatòmic (N_2) és un gas relativament inert que representa el 79% de l'aire que respirem. No obstant, l'element químic nitrogen (N), en forma monoatòmica, pot ésser reactiu i presenta diversos nivells de ionització. Per això el nitrogen pot reaccionar amb l'oxigen formant diferents òxids, principalment N_2O , NO i NO_2 (EPA, 1999).

L'origen d'aquests òxids es pot dividir en dos tipus de fonts: biogèniques i antropogèniques. Les fonts biogèniques o naturals inclouen llamps, incendis forestals, incendis de pastures, els sòls (coma conseqüència de l'activitat microbiana) i el metabolisme de llevats. D'altra banda, les fonts antropogèniques tenen el seu origen en la combustió de combustibles fòssils, sobretot de les fonts mòbils (majoritàriament transport rodat) i les emissions de plantes termoelèctriques, a més de calderes industrials, incineradores, turbines de gas, motors estacionaris de dièsel, fàbriques de ferro i acer, manufactura de ciment, vidre i àcid nítric i refineries de petroli.

La problemàtica dels òxids de nitrogen s'estén més enllà de la deposició àcida en fase humida, popularment coneguda com pluja àcida, que s'origina quan els òxids de nitrogen es dissolen en aigua formant àcid nítric (HNO_3) o àcid nítrós (HNO_2) podent precipitar amb la pluja.

Els NO_x són també perjudicials per la salut al ser una substància corrosiva per la pell i el tracte respiratori. La inhalació d'elevades concentracions i durant un període curt de temps pot originar un edema pulmonar, mentre que una exposició prolongada pot afectar el sistema immunològic i el pulmó, resultant en una menor resistència enfront d'infeccions així com ocasionar canvis irreversibles en el teixit pulmonar (PRTR, 2007). A més, al combinar-se amb

compostos orgànics volàtils (COVs) i amb radiació solar es dona la formació d'ozó troposfèric, que ocasiona problemes en el sistema cardiovascular i respiratori. El NO_x també afecta els cicles del nitrogen i pot contribuir al creixement d'algues que poden pertorbar l'equilibri químic dels nutrients en els sistemes aquàtics, especialment en els estuaris costaners (EPA, 2014). A més, N_2O és un gas d'efecte hivernacle originat sobretot en processos relacionats amb l'agricultura intensiva.

En un estudi del Clean Air Technology Center (EPA, 1999) s'identifiquen les emissions de les fonts mòbils amb un 50% de les antropogèniques, que representen un 80% del total d'emissions de NO_x a nivell global (Vinken *et al.* 2014), o un 92% en el cas particular dels Estats Units (Figura 1).

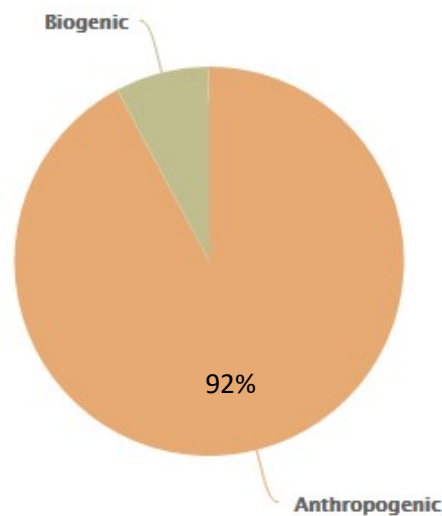


Figura 1. Concentració relativa de les emissions de NO_x als Estats Units de fonts antropogèniques i biogèniques 2011 (EPA, 2014).

A Europa, un 46% del total d'emissions de NO_x corresponen al transit rodat, sobretot de vehicles dièsel (els que menys han reduït les emissions) que han augmentat en nombre en els últims anys influint en la qualitat de l'aire. A més, existeixen discrepàncies entre les mesures en condicions reals i les mesures de prova dels NO_x . Segons estimacions dels estudis del ICCT (Mock *et al.*, 2014), les emissions reals de NO_x procedents d'aquests vehicles dièsel van ser en promig set vegades superiors als límits establerts per la norma Euro 6 (EEA, 2015).

A la Figura 2 es presenta la mitjana anual de la concentració de NO_2 a Europa al 2013. El punts en vermell i grana representen situacions en les que els límits de qualitat de l'aire es veuen sobrepassats.

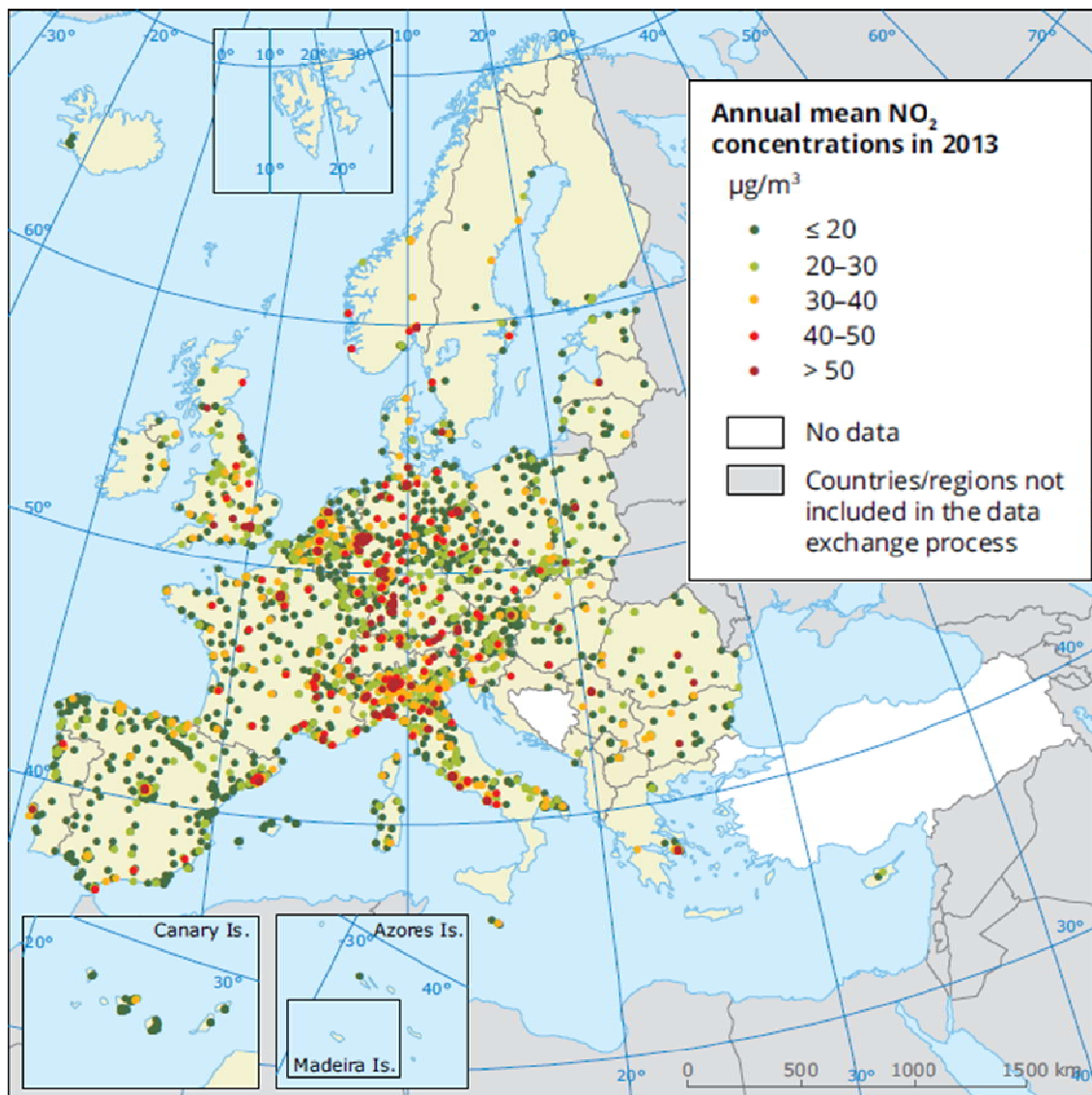


Figura 2. Mitjana anual de concentració de NO₂ a Europa 2013 (EEA, 2015).

S'observa sobretot a centre Europa una gran concentració de NO₂ per sobre dels límits de qualitat de l'aire, així com la problemàtica de les grans ciutats a nivell espanyol.

En vista de la situació actual, sembla necessària una actuació a nivell de reducció de les emissions d'òxids de nitrogen del parc mòbil, majoritàriament en vehicles dièsel, per tal de millorar la problemàtica de la contaminació atmosfèrica en els nuclis urbans de gran densitat i la salut dels seus habitants.

1.3. Mesures per a la reducció d'emissions de NO_x

Les mesures per reduir les emissions d'òxids de nitrogen es poden dividir en dos grups, reducció durant la combustió (mesures primàries) i reducció post-combustió (mesures secundàries).

Les mesures de reducció primàries es basen en la modificació de paràmetres d'operació o de disseny dels sistemes de combustió de les instal·lacions per tal que es redueixi la formació de

NO_x, o que reaccionin abans de ser emesos (IPPC, 2006). Com a mesures primàries podem trobar:

- Combustió amb baix excés d'aire.
- Injecció per etapes d'aire en el conducte mesclador.
- Recirculació dels gasos de combustió.
- Combustió escalonada.
- Injecció d'aigua o vapor.
- Cremadors de baix NO_x.

La reducció obtinguda mitjançant aquests sistemes no sobrepassa el 50-60%, així que no sempre es compleixen els límits establerts per la legislació vigent.

Les mesures secundàries consisteixen en plantes de tractament dels gasos de combustió per a la reducció dels òxids de nitrogen que contenen (IPPC, 2006). Es poden dividir en:

- SNCR o reducció catalítica no selectiva:

La reducció catalítica no selectiva es una mesura secundària per reduir els òxids de nitrogen formats en un gas de combustió. Aquesta tècnica funciona a una temperatura entre 850 °C i 1100 °C i no necessita catalitzador, encara que el interval de temperatura depèn bàsicament del reactiu utilitzat (amoníac, urea o amoníac càustic) (IPPC, 2006).

La reducció mitjançant la injecció d'urea a la cadena de tractament de fums aconsegueix una eficiència de reducció de 30-50%.

- SCR o reducció catalítica selectiva:

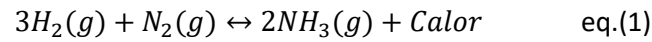
La SCR es basa en el mateix principi d'addició d'urea però en presència d'un catalitzador, normalment carbó actiu, òxids de titani i zeolita. Les eficiències augmenten significativament fins un 80-95% de reducció de NO_x (IPPC, 2006).

SCR és una tecnologia consistent per reduir significativament les emissions dels gasos d'escapament de motors. Mitjançant aquesta tècnica els òxids de nitrogen (NO_x) són convertits en nitrogen diatòmic (N₂) i vapor d'aigua usant solucions d'amoníac o urea conegudes comercialment com AdBlue®. Els primers sistemes SCR es van construir per a ús industrial, però ja s'utilitza en els motors dièsel en la indústria de l'automòbil: camions, autobusos i vehicles lleugers. Els últims avenços impliquen aplicacions per locomotores dièsel, vaixells i turbines de gas, així com maquinària agrícola, equips de construcció i refineries (Def4you, 2016; IVECO, 2016).

1.4. AdBlue®. Una solució d'urea

AdBlue® és el reactiu necessari per el funcionament del sistema SCR. Es tracta d'una solució de 32,5% d'urea i 67,5% d'aigua desionitzada (Cumminsfiltration, 2013; Olewioski, 2012). Actualment la urea utilitzada es produeix mitjançant amoníac sintetitzat industrialment

seguint el mètode Haber-Bosh, una reacció directa entre nitrogen i hidrogen gas (Romero i Tarazona, 2014) com es representa en l'equació 1.



Es tracta d'un procés complex amb requeriments elevats tal com s'observa en la figura 3.

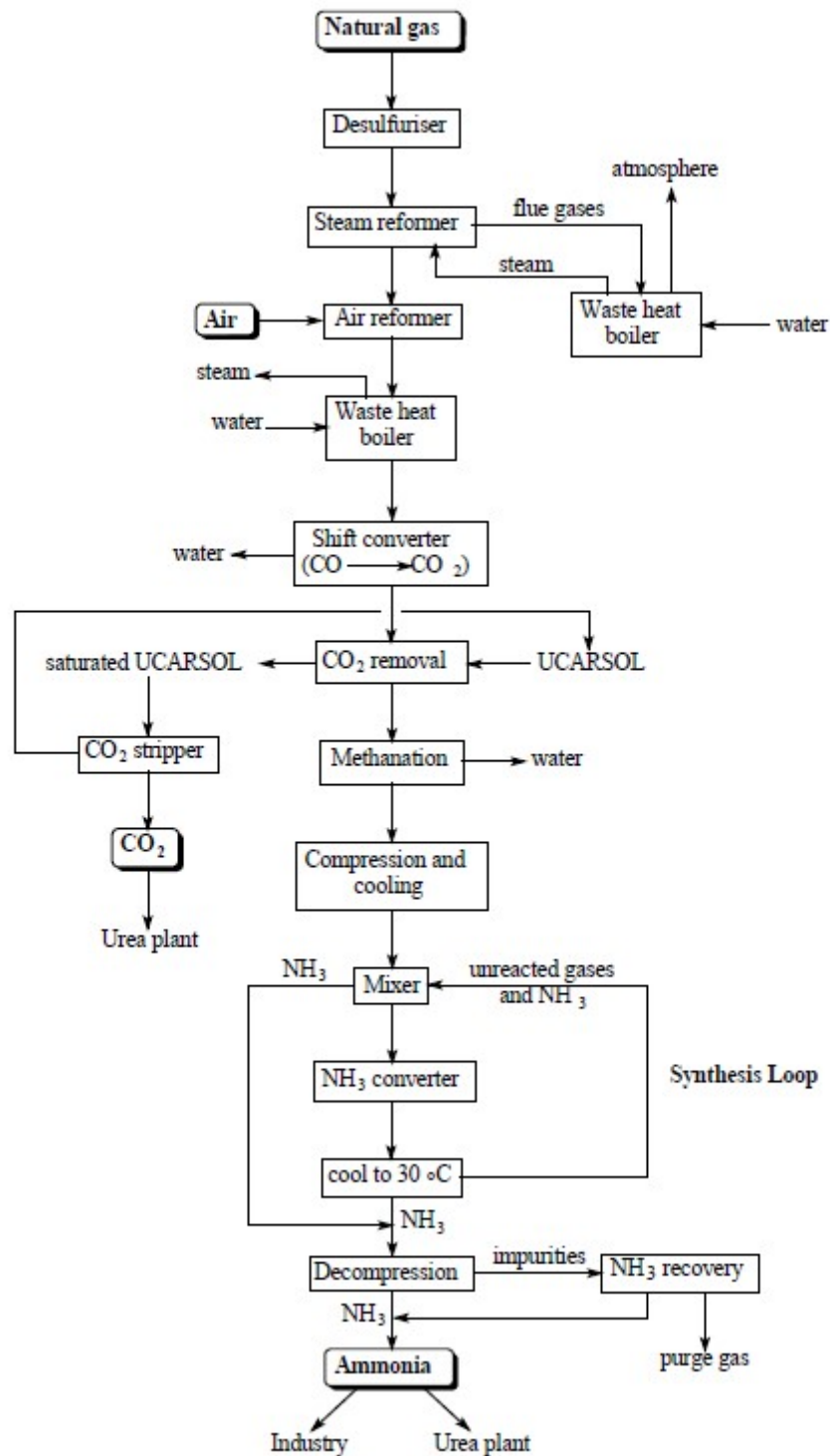


Figura 3. Procés de síntesi industrial d'amoníac. (Copplestone, 2011).

Sabent que a Catalunya hi ha una problemàtica important amb els purins de porc, un residu ric en nitrogen amoniacal, es planteja la possibilitat de valoritzar l'amoníac present en el purí per tal d'aconseguir bioamoníac, utilitzable directament com a fertilitzant, o bé la transformació d'aquest amoníac en urea, per a la posterior elaboració de AdBlue®.

1.5. La problemàtica dels purins

Els impactes negatius de la ramaderia es un problema mediambiental que ja fa temps que es present i que a dia d'avui no s'ha resolt satisfactoriament. S'han fet molts estudis sobre l'avaluació dels efectes perjudicials dels sistemes agrícoles moderns i els possibles mètodes de reducció de l'impacte que es podrien implementar. Sobretot en l'impacte a la qualitat de l'aigua i l'aire, i sobre les conseqüències en els ecosistemes i la biodiversitat (Hoffmann, 2011; Gerber *et al.*, 2013). En particular, les pèrdues de nitrogen, inclosa la lixiviació de nitrats que contribueix a l'eutrofització (Moreau *et al.*, 2013) i emissions d'amoníac procedents de fems de bestiar (Fangmeier *et al.*, 1994) amb efectes negatius reconeguts sobre la condició del sòl, els boscos i la biodiversitat (Steinfeld *et al.*, 2006). A més, la presència de nitrats excedents en determinats sòls pot conduir a la producció i emissió d'òxid nítrós (Fangmeier *et al.*, 1994).

A Catalunya existeix un greu problema de contaminació de sòls i aigües degut a una mala gestió de les dejeccions ramaderes, principalment dels purins de porc. En els últims anys el cens ramader ha augmentat, mentre que la superfície agrària útil ha disminuït. A l'any 2015 hi havia una cabana porcina de 7.699.746, segons les dades de l'Institut d'Estadística de Catalunya (IDESCAT) així com una producció de 16 milions m³/any (Teira 2008).

A més de les males olors produïdes, el més preocupant és la concentració de nitrats en aigües subterrànies. Segons Vázquez (2016) un 41% dels aqüífers catalans estan contaminats per nitrats.

En vista de les característiques del problema, es fa necessària una intervenció en el camp de les dejeccions ramaderes, en concret pels purins de porc. Sabent que el nitrogen es troba majoritàriament en forma amoniacal ($\text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$), l'alternativa més interessant per solucionar els problemes esmentats consisteix en eliminació i/o recuperació d'aquest nitrogen amoniacal present en els purins.

1.6. Recuperació d'amoníac en purins de porc

L'augment de la ramaderia intensiva per abastir el sector de l'alimentació humana ha donat lloc a una gran producció de dejeccions ramaderes; les quals, si no es gestionen correctament, poden causar problemes de contaminació ambiental com l'acidificació de sòls, eutrofització d'aigües superficials, sobresaturació de sòls amb fosfats, així com problemes de males olors (Bonmatí, 2001). És per això que la necessitat d'aplicar tractaments es fa pràcticament indispensable.

Una estratègia de tractament és la combinació de processos amb l'objectiu d'aconseguir productes de valor, reduint emissions i recuperant energia així com matèries primeres.

D'aquesta manera, la recuperació d'amoniac de les dejeccions ramaderes ens ofereix la possibilitat de reduir la càrrega de contaminació de les dejeccions, aconseguint un producte (fertilitzant) i estalviant alhora el cost energètic que suposa la seva producció per mètodes industrials actualment utilitzats.

En comparació amb els processos d'eliminació, les tecnologies per a la recuperació de nitrogen de les dejeccions son més adequats ja que ajuden a tancar el cicle del nitrogen, permetent que el producte reutilitzat es pugui reintroduir als sistemes de producció agrícola, estalviant energia.

Com a estratègies centrades en la recuperació del nitrogen (amoni-amoniac) trobem stripping-absorció (Bonmatí i Flotats, 2003a), concentració tèrmica (Bonmatí i Flotats, 2003b) i precipitació d'estruvita (Cerrillo *et al.*, 2015).

1.6.1. Stripping-absorció

Stripping d'amoniac és un procés fisicoquímic que possibilita la transferència de l'amoniac volàtil (molt dependent de la temperatura i el pH) de fase líquid a fase gas, així com la seva subseqüent recuperació i concentració per absorció (Laureni *et al.*, 2013).

Així doncs, el procés de stripping-absorció pot ser usat per eliminar i recuperar l'amoniac dels purins. L'amoniac es transfereix del corrent residual (purí) a un corrent d'aire, absorbit *a posteriori* amb una solució àcida (normalment àcid sulfúric), generant una sal amoniacal susceptible de cristal·litzar, seguint l'esquema de la Figura 4.

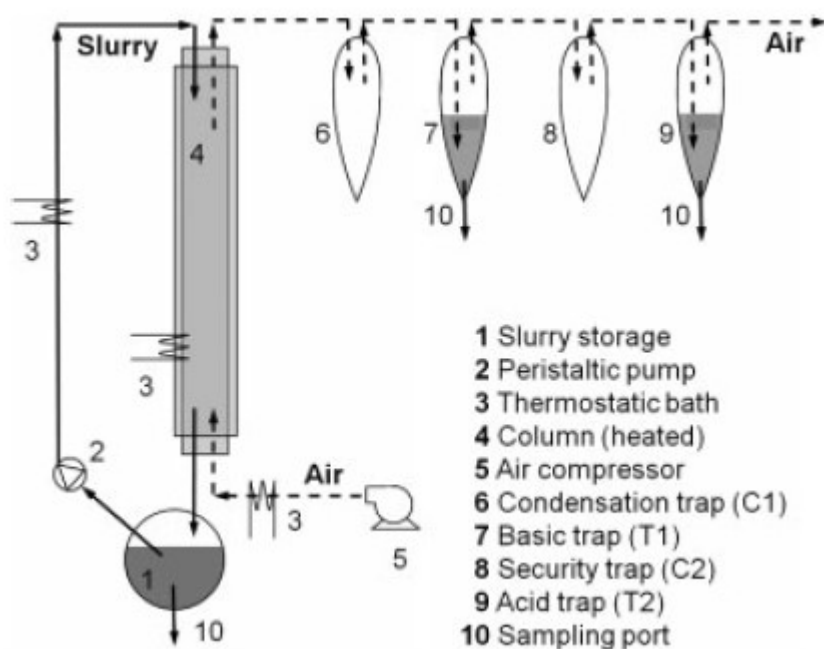
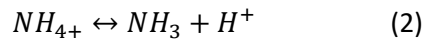
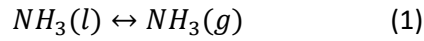


Figura 4. Esquema d'un sistema de stripping a escala de laboratori (Laureni *et al.*, 2013).

La quantitat d'amoniac que pot transferir-se d'un residu líquid, o absorbit en una solució àcida, depèn a grans trets de dos equilibris termodinàmics: equilibri gas/líquid de l'amoniac (Eq.1) i equilibri de dissociació de l'amoniac en el líquid (Eq.2):



L'equilibri de l'amoníac en una solució aquosa depèn de la temperatura i del pH (Eq.3):

$$[NH_3] = \frac{[NH_3 + NH_4^+]}{1 + \frac{[H^+]}{K_a}} \quad (3)$$

on $[NH_3]$ és la concentració d'amoníac lliure, $[NH_3 + NH_4^+]$ la concentració total d'amoníac, $[H^+]$ la concentració del ió hidrogen, i K_a és la constant de ionització àcida de l'amoníac. Com més alta la temperatura i el pH, més alta serà la concentració d'amoníac lliure. A la Figura 5 es presenta la fracció d'amoníac lliure en funció del pH a diferents temperatures.

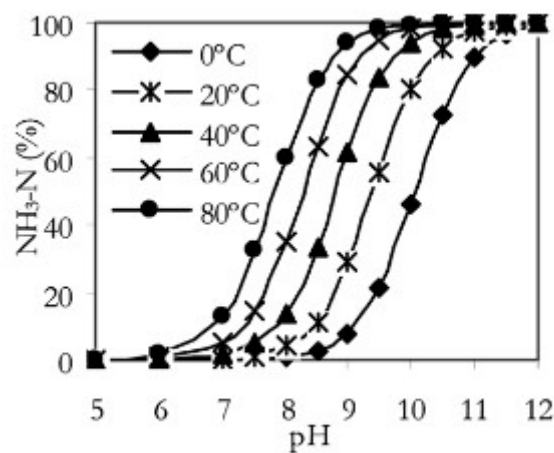


Figura 5. Fracció d'amoníac lliure en funció del pH per a diferents temperatures (Val del Río *et al.*, 2016; de Perry, 1992).

Com s'observa a la Figura 5, com més baixa és la temperatura més alt ha de ser el pH per desplaçar l'equilibri de l'amoníac cap a amoníac lliure. D'altra banda, això significa que per absorbir-lo (revertir la reacció) les millors condicions corresponen a un medi àcid i a baixa temperatura.

1.6.2. Concentració tèrmica o evaporació:

La concentració tèrmica consisteix en eliminar la major part del contingut d'aigua del residu líquid per evaporació, aplicant calor. D'aquesta manera a part d'aconseguir una reducció de volum del residu, es produeix una concentració de nutrients (entre ells l'amoníac) i l'aigua evaporada pot ser condensada susceptible de ser reutilitzada (Bonmatí, 2001).

El procés d'evaporació del purí pot ocasionar la volatilització de contaminants atmosfèrics. Els purins contenen compostos volàtils que seran emesos a mesura que la temperatura augmenta. En aquest cas, l'evaporació al buit presenta certs avantatges: 1)Facilitat de tractar els compostos volàtils emesos, ja que el procés es realitza en un sistema tancat; 2)La temperatura operacional és baixa, a causa de les baixes pressions d'operació, ocasionen una reducció en el volum de compostos volatilitzats.

Els compostos volàtils majoritaris en els purins són l'amoníac i els àcids grassos volàtils (sobretot àcid acètic). Ajustant el pH poden ser transformats en ions no volàtils. A la Figura 6 es presenten les fraccions no-ionitzades d'amoníac i àcid acètic (HAc) en funció del pH.

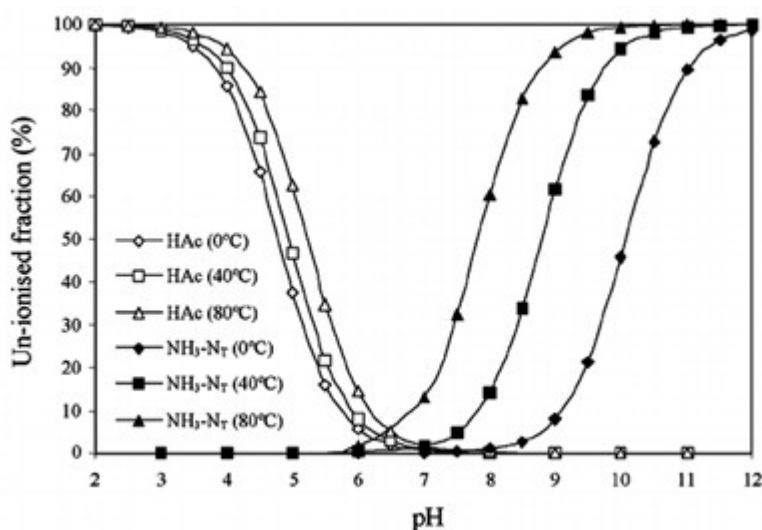


Figura 6. Fracció no-ionitzada d'amoníac i HAc en funció del pH per a diferents temperatures (Bonmatí, 2001; de Perry, 1992 i Lide, 1993).

Per aconseguir una fracció d'amoníac completament ionitzada es necessita un pH per sota de 6. D'altra banda, quan es disminueix el pH augmenta la fracció no-ionitzada d'àcid acètic. En un estudi realitzat per Marks *et al.*, (1994) s'observa que a pH 4, un 1% d'amoníac i un 75% d'HAc són transferits al condensat, mentre que per a un pH de 10, 93% d'amoníac – 1%. Això demostra que si en un residu líquid hi ha present un elevat contingut d'amoníac alhora que àcids grassos volàtils, no es possible evitar la volatilització d'ambdós compostos al mateix temps ajustant el pH a un valor determinat. Serà necessari una evaporació de dues etapes o tractaments previs a l'evaporació (p.ex. digestió anaeròbia, que transforma els àcids grassos en CH₄ i CO₂).

1.6.3. Precipitació d'estruvita:

L'estruvita (MAP: magnesium ammonium phosphate) és un mineral fosfatat formulat com MgNH₄PO₄·6H₂O. La precipitació d'estruvita ha cobrat importància durant els últims anys com a ruta de recuperació de Nitrogen i Fòsfor al ser un potencial fertilitzant d'alliberació. La formació d'estruvita té lloc quan la concentració (en concentracions molars equivalents) de NH₄⁺, Mg²⁺ i PO₄³⁻ combinats excedeix la solubilitat de l'estruvita en condicions alcalines (Siciliano i De Rosa, 2013).

En els digestats de purins les concentracions de fòsfor i magnesi són notablement inferiors a les d'amoníac, fent que es necessiti l'addició d'aquests elements per efectuar eficientment el procés (Siciliano i De Rosa, 2013; Le Corre *et al.*, 2009).

Varis factors influencien la precipitació d'estruvita, principalment el pH i la relació molar P:Mg:N. Així mateix, hi ha a més diferents compostos químics que afecten a la reacció, per exemple, H₂PO₄⁻ i HPO₄⁻² augmenten el valor del pH mentre PO₃⁻⁴ ocasiona un decrement.

Sota diferents condicions de pH i concentracions iòniques es donen diverses reaccions. A baixos pH i alta concentració de PO_3^{4-} el producte majoritari és $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$. Si el pH és lleugerament alcalí el principal producte és $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, però quan el pH augmenta més també hi haurà $\text{Mg}^3(\text{PO}_4)_2$ i $\text{Mg}(\text{OH})_2$. A més, si el pH augmenta molt NH_4^+ es converteix a NH_3 , que es pot volatilitzar, que es tradueix en un decrement major en $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (estruvita).

Així doncs, modificant el pH i amb l'ús de reactius es pot aconseguir formar precipitats i aïllar del residu N i P.

1.7. Evaporació al buit d'amoníac

L'evaporació al buit o concentració tèrmica esmentada anteriorment es basa en concentrar l'amoníac present en el residu evaporant l'aigua i fixant el pH de la solució aquosa, a un pH àcid, per evitar la seva volatilització. Per contra, l'evaporació al buit d'amoníac pretén el contrari, és a dir, aprofitar el baix punt d'ebullició de l'amoníac, en comparació amb l'aigua, per evaporar-lo i ser aprofitat *a posteriori* com a possible fertilitzant o com a matèria primera per a la formulació d'altres productes.

A pH bàsic el nitrogen amoniacal es troba majoritàriament en forma d'amoníac lliure, fet que afavoreix la seva volatilització. D'aquesta manera es possible extreure l'amoníac dels purins i concentrar-lo en forma d'aigua amoniacal lliure de traces d'altres compostos.

El procés d'evaporació al buit en aquest sentit no ha estat reportat prèviament en bibliografia a excepció d'una publicació recent de la "Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering" (Qingyao *et al.*, 2016), que realitza un sistema similar al descrit en la primera part d'aquest treball utilitzant un rotavapor tal com a la Figura 7.

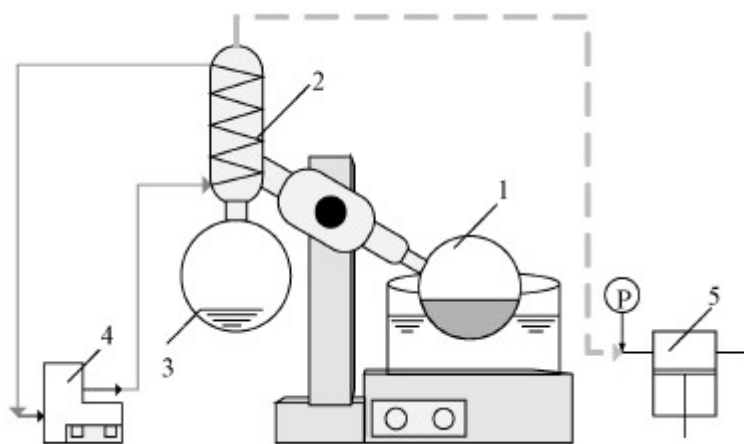


Figura 7. Esquema d'un sistema d'evaporació al buit utilitzant un rotavapor (Qingyao *et al.*, 2016). 1.Recipient rotatiu d'evaporació 2.Tub de condensació 3.Recipient de recuperació del condensat 4.Bany de refrigeració 5.Bomba de buit.

1.8. Síntesi d'Adblue®

Una vegada obtingut el bioamoníac es pot plantejar l'alternativa de sintetitzar urea, com a matèria primera comercialitzable per a la producció de solucions d'urea per a la reducció de NO_x , com Adblue®.

L'AdBlue® està compost per aigua osmotitzada, lliure d'impureses i metalls, i urea d'alta qualitat. Un cop introduïda en el sistema SCR, la urea es descompon en amoníac i redueix les molècules de NO_x a nitrogen gas (N_2). Amb aquest sistema s'aconsegueix que els vehicles emetin vapor d'aigua (H_2O) i nitrogen (N_2), innocus pel medi ambient.

La urea utilitzada en la fabricació de l'AdBlue® es produeix a partir d'amoníac i CO_2 . La recuperació d'aigües amoniacals dels purins frescos o digerits, com les obtingudes a través del procés AMMONEVA, presenta un potencial per utilitzar-se com a matèria primera en el procés de producció de la urea.

1.8.1. Obtenció d'urea

La urea es produeix industrialment a partir de la combinació de CO_2 i amoníac. En funció de la temperatura i la relació molar entre els dos compostos en dissolució, es poden donar diferents reaccions (Göppert i Maurer, 1988), produint bicarbonat, carbonat o carbamat amònic (Figura 25).

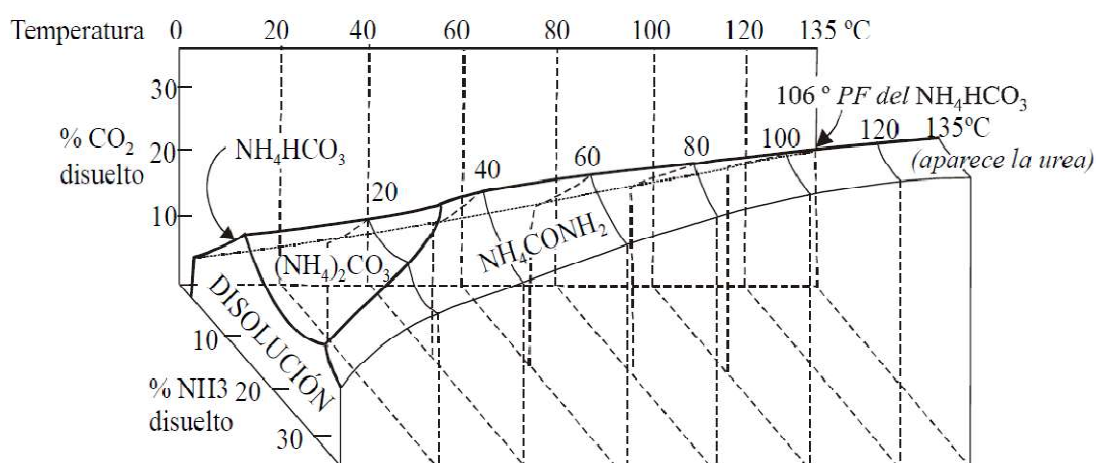
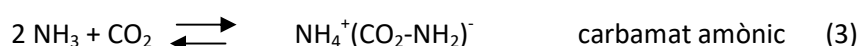
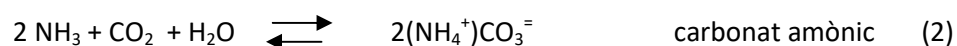
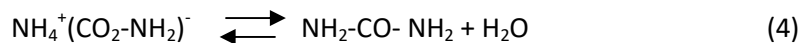


Figura 25. Diagrama d'equilibri entre fases del sistema $\text{NH}_3\text{-CO}_2$ i H_2O (Pawlikowski *et al.*, 1982).

La producció industrial d'urea es realitza en un procés de dos etapes. En una primera etapa reaccionen dos mols d'amoniac amb un mol de CO₂ per formar carbamat amònic (equació 3). A partir de 135 °C es forma la urea per deshidratació del carbamat amònic, segons la següent reacció (Kurz *et al.*, 1995):



La reacció serà més ràpida com més alta sigui la temperatura, especialment a partir dels 155 °C. Les dues reaccions anteriors tenen lloc de forma simultània i consecutiva en un únic reactor a temperatures de l'ordre de 180-200 °C i uns 180 bars (Figura 26).

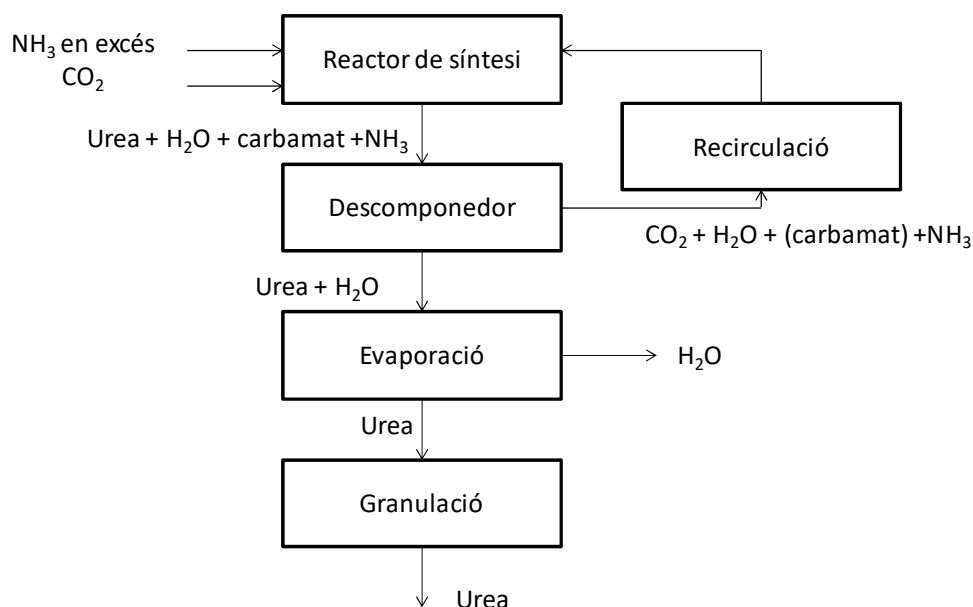


Figura 26. Diagrama de blocs del procés de producció d'urea (Kurz *et al.*, 1995).

El canvi en l'energia lliure de Gibbs estàndard a 25 °C i 1 atm, per les reaccions (3) i (4) és -23,8 kJ i +16,7 kJ, respectivament, actuant com a processos reversibles o cinèticament lents. Es donen baixes conversions a la primera etapa i és termodinàmicament no factible la segona etapa a temperatura ambient, pel que és necessari aportar energia externa.

D'aquesta manera, amb el disseny d'un nou reactor per portar a terme aquestes reaccions és possible la formació d'urea mitjançant el bioamoniac resultant del procés d'evaporació al buit.

En relació a la rentabilitat del procés és important destacar que el consum europeu d'AdBlue® es va situar al 2013 en 2 bilions de litres, i es preveu un increment en la demanda en els propers anys fins assolir els 6 bilions de litres el 2025, d'acord amb el Dièsel Emissions Control & AdBlue Market Study (Integer Research). La velocitat de creixement de la demanda es situa

en el 15-20% anual. Actualment hi ha diverses empreses productores d'AdBlue® que podrien tenir interès en l'adquisició de les aigües amoniacals obtingudes del procés AMMONEVA per la fase de síntesi d'urea i que permetria la reducció de producció industrial d'amoniac.

2. Objectius

El projecte té com objectiu general desenvolupar i optimitzar un procés per recuperar l'amoníac contingut en el purí de porc per a la posterior obtenció d'urea susceptible d'ésser emprada com a catalitzador per reduir l'òxid nítrós general en el procés de combustió dels motors dièsel.

Per tal d'aconseguir aquesta fita s'han plantejat tres objectius particulars:

1. Estudiar i optimitzar els paràmetres d'operació del procés d'evaporació al buit de NH_3 mitjançant un rotavapor.

Mitjançant assajos discontinus amb un rotavapor s'estudiarà el procés d'evaporació d'amoníac contingut en els purins. Els paràmetres d'operació a optimitzar seran els següents: pH, temperatura i pressió (buit).

2. Operar i optimitzar una planta pilot d'evaporació al buit de 30 L de capacitat (AMMONEVA), dissenyat per Mannol Lubricantes S.L.

A partir dels paràmetres establerts en els assajos amb el rotavapor, s'operarà i optimitzarà la planta pilot AMMONEVA. Així mateix, s'avaluarà l'eficiència del sistema en funció de la relació superfície/volum, i les característiques dels purins.

Es realitzaran assajos en discontinu variant el volum operacional per estudiar l'efecte que presenta la relació superfície/volum, així com la utilització de purins de porc de diferent caracterització (contingut inicial de sòlids i nitrogen amoniacal) per avaluar l'efecte que tenen en el procés d'evaporació d'amoníac.

3. Estudiar la disposició de diferents trampes (aigua, àcida, bàsica) per capturar l'amoníac i caracteritzar les aigües amoniacals resultants.

Per tal de recuperar l'amoníac s'acoblarà un sistema de trampes aquoses de caràcter neutre, per condensar aigua evaporada, àcid, per capturar l'amoníac, i bàsiques, per capturar els compostos orgànics volàtils que puguin volatilitzar-se. Es planteja estudiar la qualitat de les aigües amoniacals obtingudes per a poder realitzar aplicacions pràctiques *a posteriori*.

4. Materials i mètodes

Per a la realització d'aquest projecte s'han utilitzat dos dispositius experimentals diferents, que s'han anat modificant per tal d'optimitzar-los. El primer equip és escala laboratori amb un rotavapor com equip central, amb una capacitat de tractament de 0,5 L.

El segon dispositiu experimental consisteix en un reactor de 30 L de capacitat per a la realització de proves pilot.

A continuació es descriuen amb més detall els sistemes emprats així com els dissenys experimentals i modificacions realitzades.

4.1. Sistema Rotavapor

Per tal d'estudiar la recuperació de NH_3 de purí porcí s'ha plantejat un sistema d'evaporació/condensació mitjançant un "Rotavapor Buchi r-200" (Figura 8).

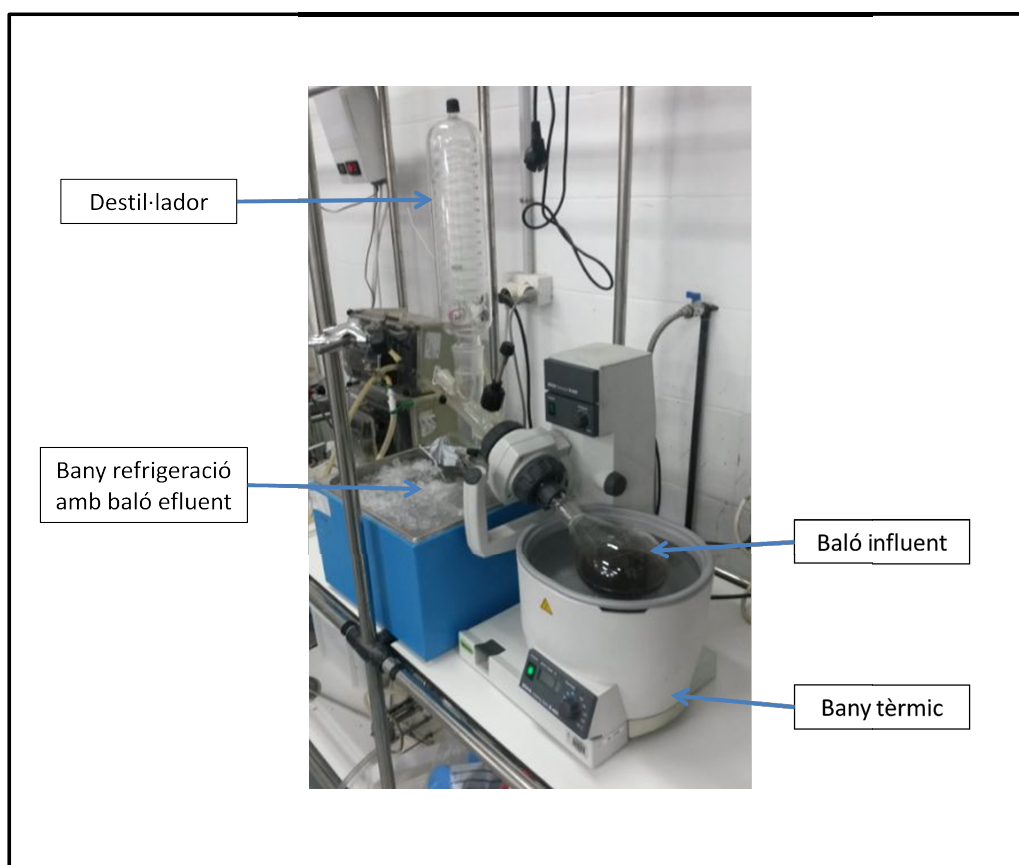


Figura 8. Muntatge experimental, Rotavapor Buchi r-200.

El rotavapor és un aparell molt utilitzat en laboratoris químics per evaporar dissolvents a pressió reduïda. La dissolució es col·loca en un matràs que va connectat a tot el sistema, aquest pot estar al buit o no. A més, aquest matràs gira, formant-se una pel·lícula de líquid en les parets, que al presentar més superfície s'evapora amb més facilitat.

En el sistema rotavapor s'ha operat de diferents maneres per tal d'avaluar els paràmetres òptims operacionals (binomi temperatura-pH): utilitzant un corrent d'aire (similar a un procés

d'stripping) per afavorir l'evaporació, fent el buit al sistema per augmentar l'evaporació d'amoniac sense evaporar aigua. Així mateix, s'ha utilitzat una aigua sintètica de referència (Taula 2) i diferents tipus de purins (Taula 3) per estudiar la relació de les característiques del purí amb l'evaporació de nitrogen amoniacal.

Taula 2. Característiques de la solució sintètica.

Compost	Concentració teòrica (g/L)
NH ₄ Cl (g)	10,59
NaHCO ₃ ⁻ (g)	12,5
Àcid acètic (mL)	1

La concentració de clorur d'amoni utilitzada en la solució sintètica correspon a 2500 mg/L de NH₄⁺, la qual es correspon a la del purí fresc utilitzat com s'observa en la taula 3.

Taula 3. Característiques del Purí Fresc.

	DQO (mg O₂/kg)	ST (%)	SV (%)	NH₄⁺ (mg/L)
Purí Fresc 1	58061	2,49	1,36	2783
Purí fresc 2	10929	4,37	-	1637
Purí Digerit	73471	8,80	-	4462

A continuació s'expliquen amb més detall els experiments realitzats:

4.1.1. Assaig 1:

Amb el sistema del rotavapor mostrat a la Figura 8, s'han realitzat dos tipus d'assajos discontinus: el primer amb alimentació sintètica (Taula 2) i el segon amb purí fresc 1 (Taula 3) per tal de definir el temps mínim d'actuació sense realitzar el buit al sistema. Els assajos consten d'una duració que oscil·la entre 4-34h a 70 °C i un pH inicial de 11.

4.1.2. Assaig 2:

El segon muntatge consisteix en utilitzar una bomba de buit connectada a un vial d'un litre de capacitat per provocar una corrent d'aire que promogui l'evaporació de NH_3 (Figura 9).

S'han realitzat tres assajos amb purí fresc 1 (Taula 3) i tres amb alimentació sintètica (Taula 2) a 50 °C, pH 11 i pressió atmosfèrica, per tal de determinar si es presenta una millora en l'eficiència del procés.

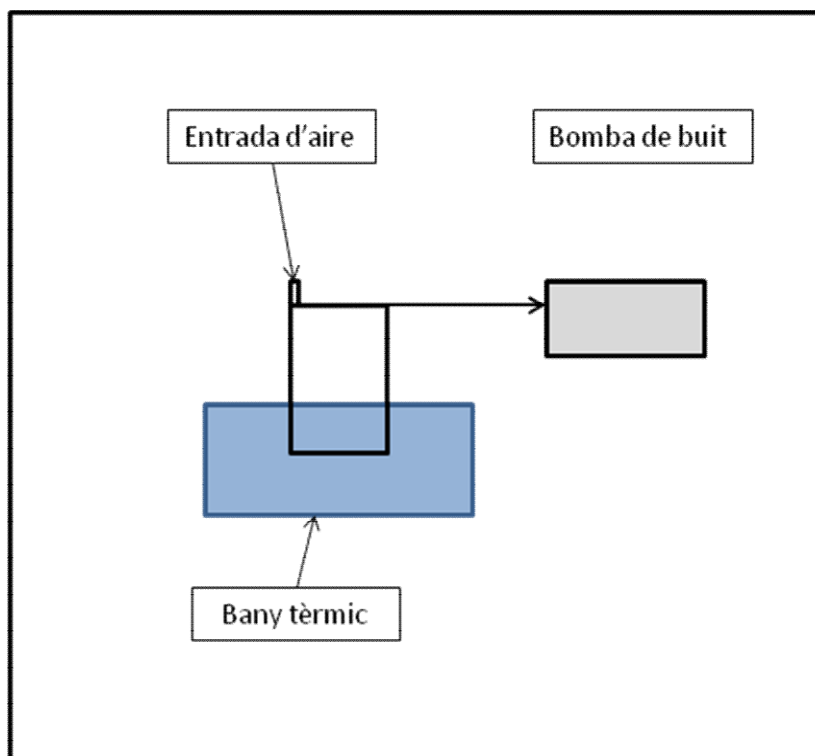


Figura 9. Muntatge experimental amb sistema d'aspiració.

4.1.3. Assaig 3:

Pel tercer muntatge s'ha provocat el buit en el Rotavapor Buchi r-200 per tal d'afavorir l'evaporació de N-NH_4 (Figura 10) mitjançant una bomba de buit (ESCOFRED BE-2VV).

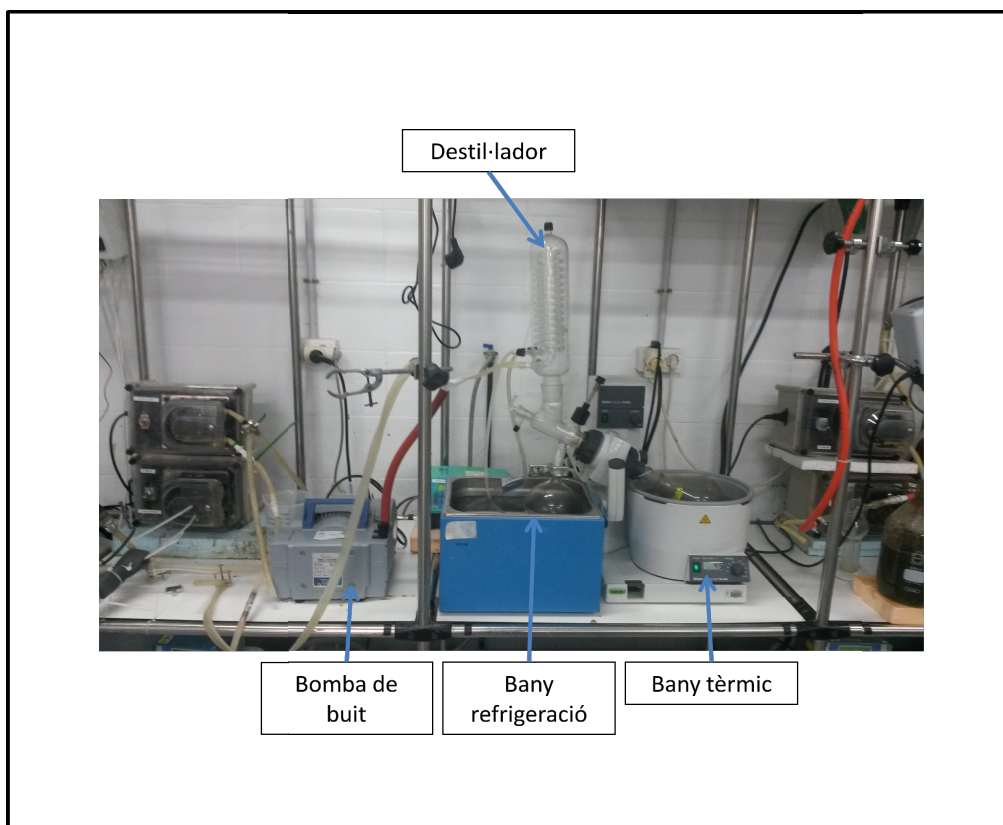


Figura 10. Muntatge experimental, rotavapor Buchi r-200 connectat a una bomba de buit.

Amb aquest muntatge, s'assoleix una (de)pressió de 12,5 kPa, fet que disminueix el punt d'evaporació de l'amoníac de -33°C a pressió atmosfèrica fins a -70°C .

S'han realitzat tres assajos a 30°C i a 45°C utilitzant purí fresc 1 (taula 3) com a font de NH_3 , ja que el punt d'evaporació de l'aigua a la pressió utilitzada disminueix a 51°C , i pH 9, 10, 11.

4.1.4. Assaig 4:

Abans de passar a escala pilot, s'ha realitzat un últim assaig utilitzant les condicions òptimes establertes en els anteriors muntatges, afegint un sistema de tres trampes. Una trampa àcida per captar l'amoníac evaporat, una bàsica per els VOCs, així com una trampa final buida per captar condensat si es dona el cas.

D'aquesta manera s'han realitzat tres assajos amb sintètic (Taula 2), purí fresc 2 i purí digerit (Taula 3), amb tres repeticions cada un, per determinar quin tipus de purí és més susceptible de ser tractat i veure el funcionament i captació de les trampes.

A la figura 11 es presenta una imatge del sistema de trampes.



Figura 11. Sistema de trapes utilitzades.

La trampa àcida consisteix en 100 mL d'àcid sulfúric 96% dissolt en 400 mL d'aigua destil·lada, mentre que la trampa bàsica consisteix en 500 mL d'aigua destil·lada modificant-l'hi el pH fins a 12 mitjançant 10-12 mL NaOH 40%.

La Taula 4 es un resum amb els valors operacionals dels assajos realitzats.

Taula 4. Taula resum dels assajos realitzats en el rotavapor.

	Durada assaig (h)	Nº repeticions	pH inicial	Temperatura d'operació (°C)	Pressió d'operació (kPa)
Rotavapor	34	1	11	70	101,325
Sintètic					
Aspiració	4	2	11	50	101,325
Rotavapor- Buit + Trapes	6	3	11	45	20
Rotavapor	34	1	11	70	101,325
Purí Fresc 1					
Aspiració	4	3	11	50	101,325

	Rotavapor-Buit	6	2	11	30	12,5
	Rotavapor-Buit	6	3	11	45	12,5
	Rotavapor-Buit	6	3	10	45	12,5
	Rotavapor-Buit	6	3	9	45	12,5
Purí Fresc 2	Rotavapor-Buit + Trampes	6	3	11	45	20
Purí Digerit	Rotavapor-Buit + Trampes	6	3	11	45	20

4.2. Sistema AMMONEVA

A partir dels assajos realitzats amb el rotavapor s'ha dissenyat un sistema pilot de 30L de capacitat per estudiar el procés a una escala major.

Així doncs, l'objectiu és el d'estudiar el procés de recuperació de l'amoníac mitjançant una planta pilot d'evaporació al buit de 30 L de capacitat (sistema AMMONEVA), i determinar la seva eficiència en funció del tipus de purí tractat (purí fresc i purí digerit).

El sistema AMMONVEA (Figura 12 i 13) consisteix en un reactor de 30L de capacitat d'acer inoxidable dotat d'un serpentí pel que circula aigua calenta (escalfada en un bany termostàtic Selecta Precistern) que permet regular la temperatura del reactor; una sistema d'agitació accionada per aire comprimit; un sistema de recirculació per homogeneïtzar la mescla i una sonda multiparamètrica de pH, T^a i concentració d'amoníac. Al reactor Ammoneva, se li connecta una bomba de buit (ESCOFRED BE-2VV), així com un sistema de tres trampes per tal de capturar l'amoníac evaporat.



Figura 12. Imatge del sistema AMMONEVA.

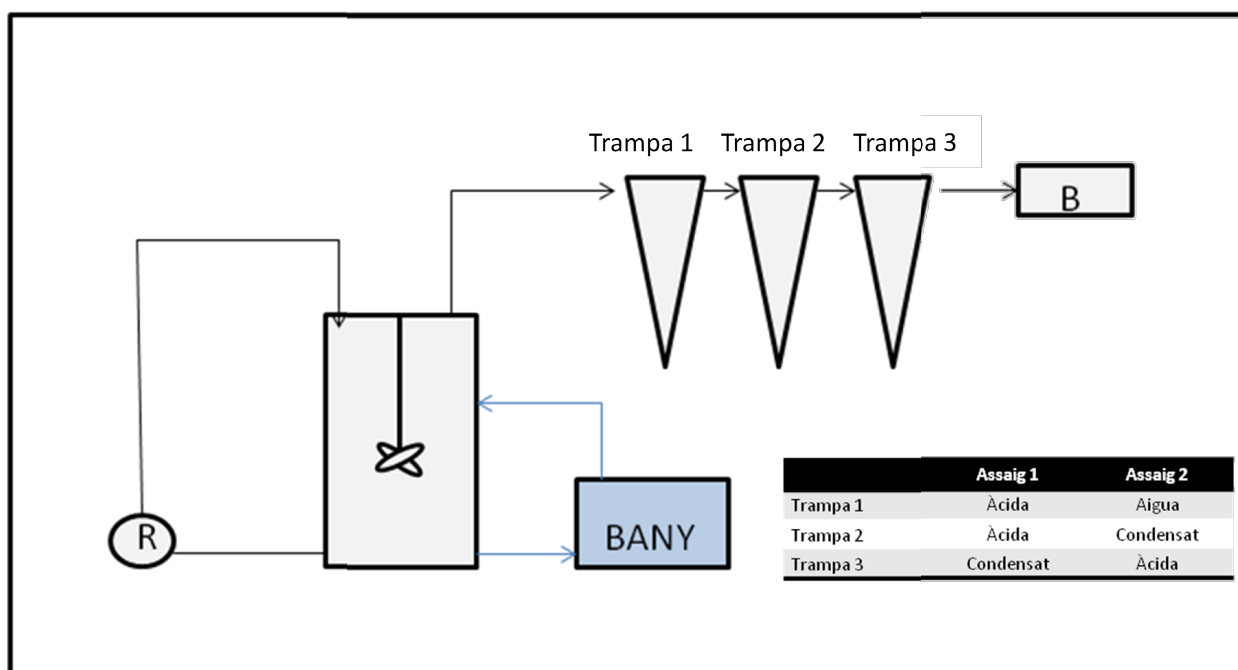


Figura 13. Esquema del sistema AMMONEVA.

S'han realitzat dos blocs d'assajos utilitzant aquest sistema. El primer per analitzar la importància de la relació superfície/volum en l'eficiència d'evaporació. Una vegada estudiada aquesta relació s'ha procedit a treballar amb cinc purins diferents per estudiar la relació que poden tenir el contingut de sòlids totals i nitrogen amoniacal amb l'eficiència de recuperació d'amoníac.

4.2.1. Assaig 1

Els paràmetres operacionals assajats es recullen a la Taula 5. S'han realitzat assajos amb purí fresc i purí digerit, caracteritzats a la Taula 6, i amb dos volums de purí diferent, 20 i 10 L per tal d'analitzar l'efecte de la relació superfície/volum en l'eficiència d'evaporació.

Taula 5. Taula resum dels assajos realitzats en evaporador.

	Durada assaig (h)	Nº repeticions	Puri	pH inicial	Temperatura d'operació (°C)	Pressió d'operació (kPa)
Volum 20 L	6	1	PF	11	30	20
	6	2	PF	11	30	13
	6	1	PF	11	45	15
Volum 10 L	6	3	PF	11	45	20
	6	3	PD	11	45	20

PF: Purí Fresc, PD: Purí Digerit

Les modificacions en la pressió d'operació són conseqüència del funcionament inadequat de la bomba de buit (aquesta s'ha canviat diverses vegades en el transcurs dels assajos), amb la qual cosa es va modificar també la temperatura per evitar l'evaporació d'aigua.

Així mateix, cal indicar que l'últim bloc d'assajos realitzats amb 10L de purí, es va canviar la pala d'agitació per afavorir l'agitació del purí i veure si s'incrementava l'evaporació de N-NH_4^+ .

Durant els assajos es va agafar mostra de purí cada 2h i una mostra inicial i final de les trampes per analitzar la concentració d'amoníac retingut en les trampes.

Taula 6. Caracterització del Purí Fresc (PF) i Purí Digerit (PD) utilitzats.

	DQO (mg O ₂ /kg)	ST (%)	SV (%)	NH ₄ ⁺ (mg/L)
PF	10.929	0,74	0,40	1.637
PD	73.471	6,09	4,36	4.462

4.2.2. Assaig 2

Finalment s'han realitzat cinc assajos amb cinc purins, fresc, digerit i d'engreix, amb una caracterització ben diferenciada en referència al contingut de sòlids i N-NH₄⁺.

D'aquesta manera s'han estudiat les diferències que provoquen aquests paràmetres en el procés d'evaporació al buit, utilitzant les mateixes condicions operacionals als cinc assajos.

La metodologia operacional i de mostreig es la mateixa que en els assajos anteriors, però el sistema de trapes ha estat modificat per intentar captar el màxim amoníac possible.

La primera trampa contenia aigua, per intentar saturar-la, una trampa buida per recollir possible condensat d'aigua i finalment, una trampa àcida per recollir tot l'amoníac que pugui escapar-se de la trampa d'aigua. El pH de la trampa àcida es va anar analitzant per assegurar que no es saturava d'amoníac i reposar-la.

A continuació es presenten les condicions operacionals dels assajos realitzats, així com la caracterització dels purins, a les Taules 7 i 8 respectivament.

Taula 7. Condicions operacionals dels assajos realitzats per als cinc purins.

	Durada assaig (h)	Nº repeticions	pH inicial	Temperatura d'operació (°C)	Pressió d'operació (kPa)
Volum 10 L	6	1	11	45	40

Per aquests assajos s'han utilitzats els paràmetres determinats com òptims en els assajos anteriors a excepció de la pressió, la qual va estar marcada pel màxim buit que donava la bomba.

Taula 8. Caracterització dels purins utilitzats.

	DQO (mg O ₂ /kg)	ST (%)	SV (%)	N-NH ₄ ⁺ (mg/L)
Purí Fresc Torregrossa	13.515	2,30	0,47	1.614
Purí Digerit Torregrossa	92.884	8.70	4,98	2.999
Purí Fresc Vilasana	16.122	2,12	0,68	1.276
Purí Digerit Vilasana	75.434	8,35	4,82	4.157
Purí Engreix Puigllong	190.814	14,75	9,94	5.771

En referència als purins estudiats es pot apreciar a la Taula 8 la gran variabilitat en els paràmetres analitzats; els sòlids totals variant entre el 2% i el 15% i el nitrogen amoniacal entre 1.200 i 6.000 mg/L.

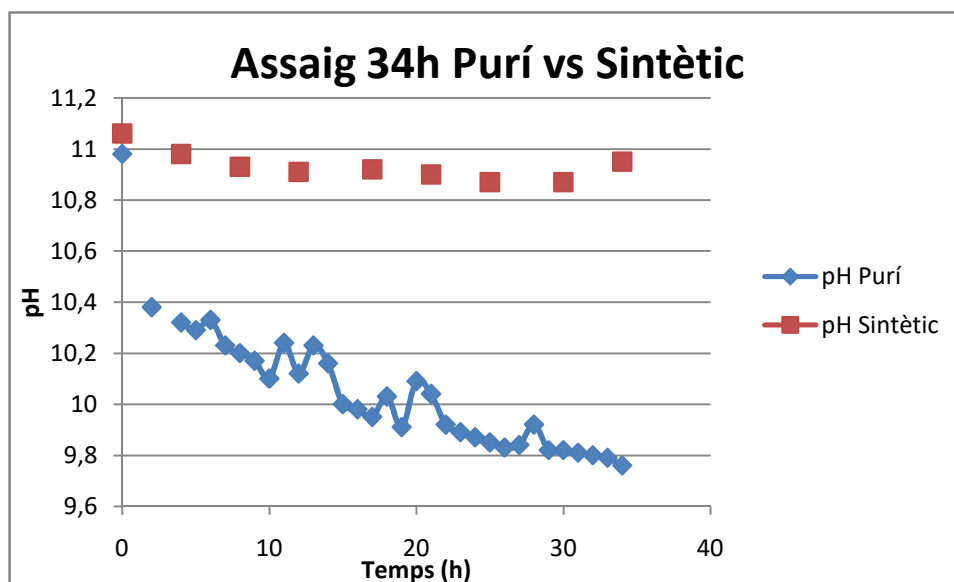
5. Resultats i discussió

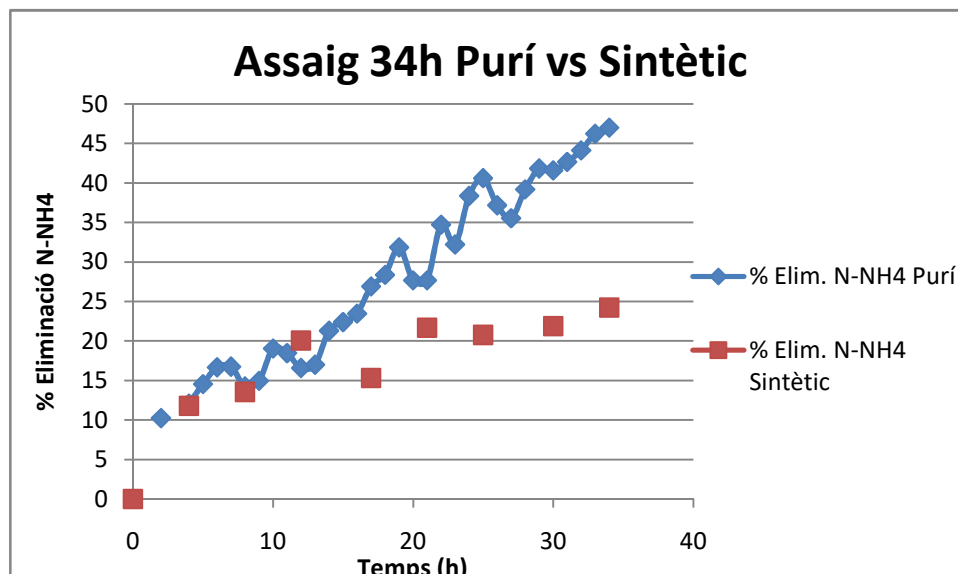
5.1. Sistema Rotavapor

A continuació s'expressen els resultats dels experiments realitzats amb el rotavapor de l'evolució en el temps del pH i l'eliminació de nitrogen amoniacal així com una taula resum dels resultats més rellevants.

5.1.1. Assaig 1

A la Figura 14 es presenta l'evolució en l'evaporació de NH_3 i variació de pH en aquests assajos de 34h amb sintètic i purí. De les temperatures i pH que es pretenen estudiar (50°C - 70°C ; 7, 9, 11) s'han utilitzat la temperatura més elevada i el pH més bàsic (fracció no ionitzada d'amoniac elevada), 70°C pH=11, durant un assaig de 34 hores per tal de trobar el temps mínim per evaporar la major concentració d'amoniac possible.



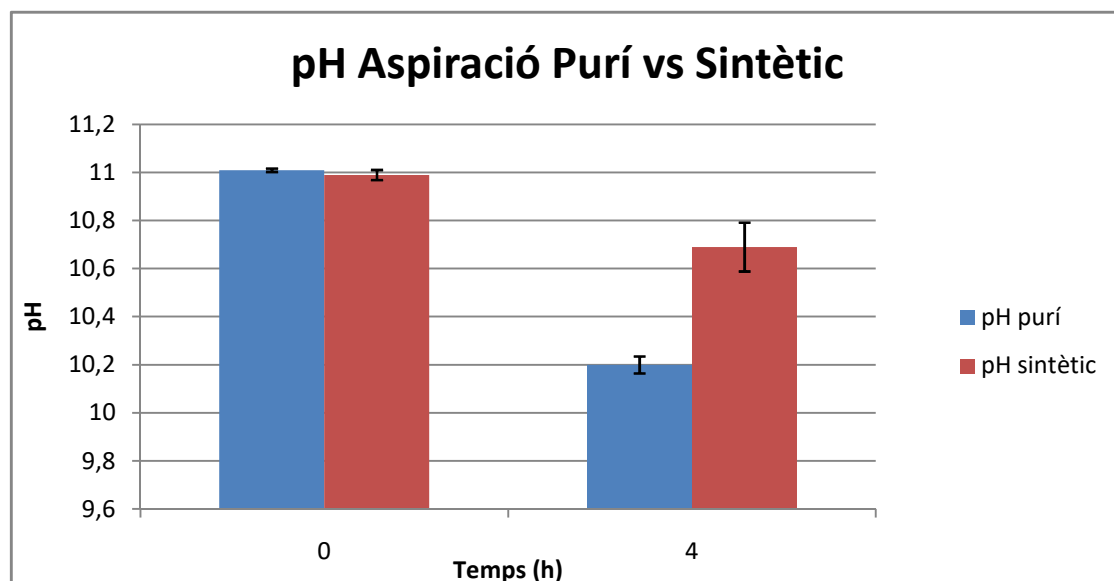


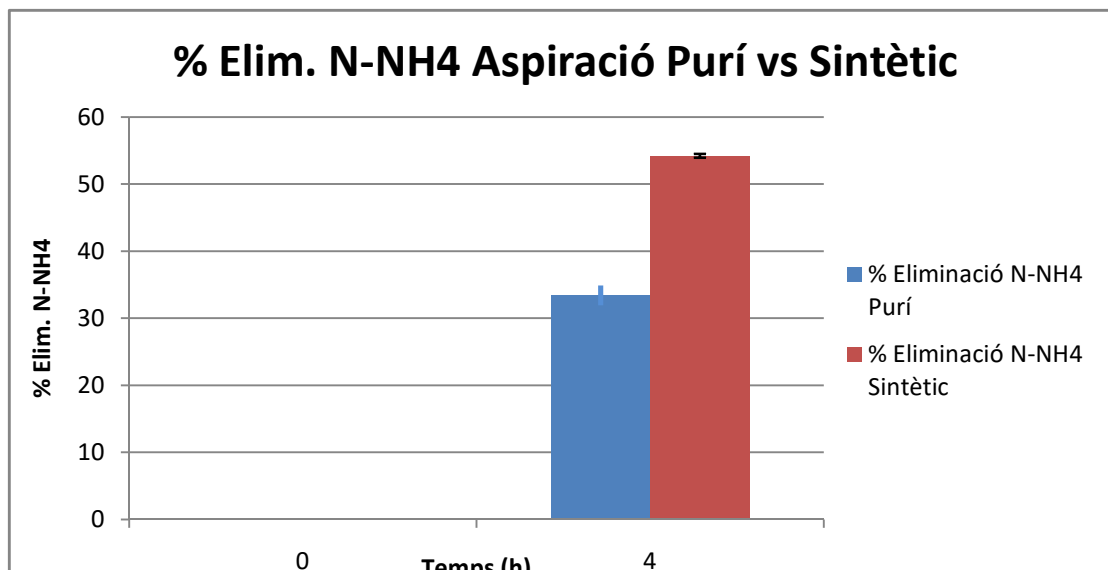
Figures 14 i 15. Evolucions de pH i % Eliminació de nitrogen amoniacal corresponents al muntatge 1 (rotavapor).

Tal com es pot veure a la Figura 14 i 15, després de 34 hores d'experiment, la concentració de nitrogen amoniacal eliminada és del 45% per purí fresc i del 25% per la solució sintètica sense establir-se una clara tendència assintòtica. És per aquest motiu que es decideix modificar els paràmetres operacionals per tal d'accelerar el procés i disminuir el temps necessari d'operació.

5.1.2. Assaig 2

Els paràmetres operacionals d'aquest experiment, han estat pH 11 i temperatura de 50°C. En referència a l'anterior muntatge, s'ha disminuït la temperatura per evitar que l'efecte de la corrent d'aire a 70°C pogués promoure l'evaporació d'aigua.



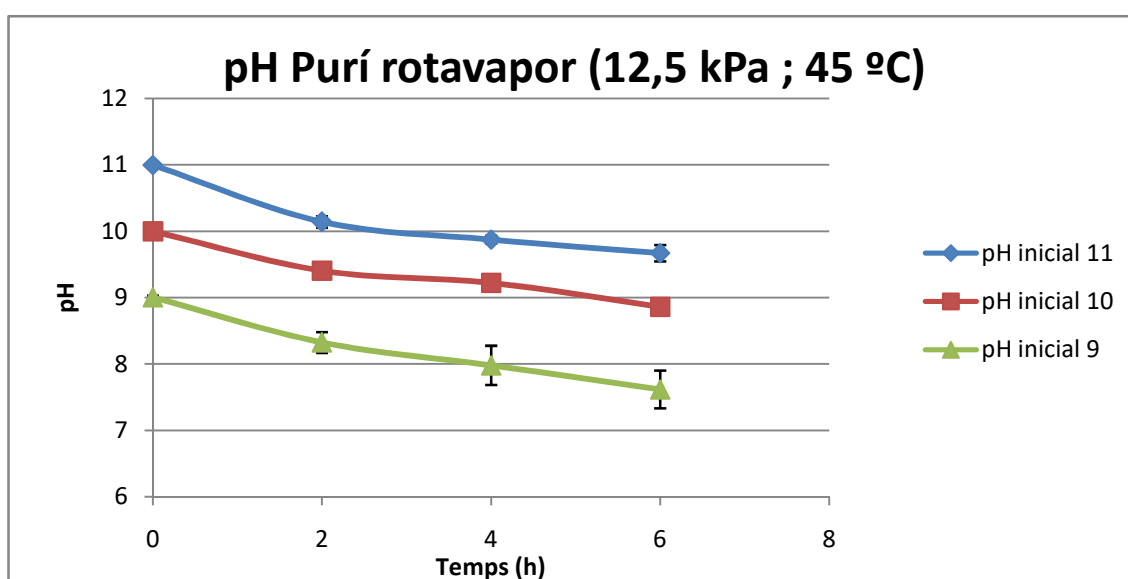


Figures 16 i 17. Evolucions de pH i % Eliminació de N-NH₄ corresponents al muntatge 2.

A la Figura 16 i 17 s'observa que la circulació forçada d'aire provoca una millora notable de l'eficiència d'evaporació de nitrogen amoniacal, amb només 4 hores d'assaig s'elimina fins un 54% per el cas de la solució sintètica i un 34% en el cas del purí.

5.1.3. Assaig 3

Pel sistema rotavapor-buit s'ha avaluat la significança dels paràmetres pH i temperatura, utilitzant tres pH (9,10,11) i dues temperatures (35°C i 45°C), sempre per sota del punt d'ebullició de l'aigua a la pressió (depressió) de treball.



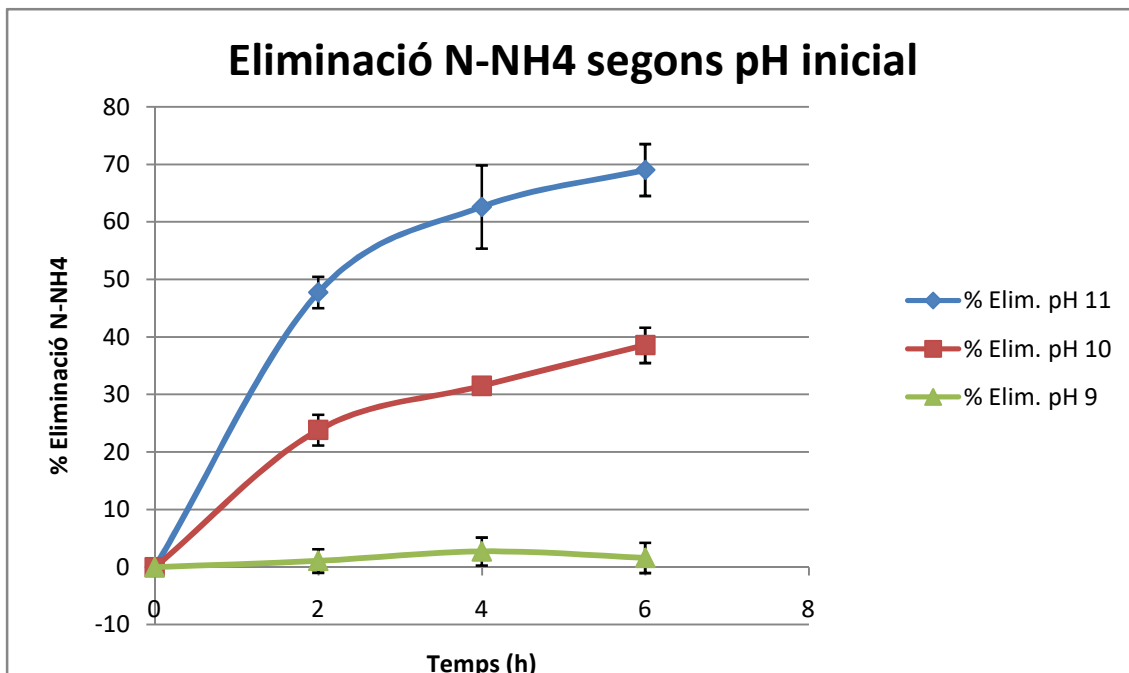


Figura 18 i 19. Evolucions de pH i % Eliminació de N-NH_4 corresponents al muntatge 3 (rotavapor al buit) a 45°C i 12,5 kPa.

Tal com es pot veure a la Figura 18 i 19, l'eliminació més elevada té lloc a pH 11 i a una temperatura de 45°C . Amb només 4h d'operació s'arriba a una eliminació de nitrogen amoniacal propera al 70%. D'altra banda, cal destacar que l'eliminació disminueix molt significativament en funció del pH inicial, arribant a eliminacions pràcticament nul·les quan el pH inicial es situa a 9.

A la Figura 20 i 21, es compara l'evolució de pH i l'eliminació de nitrogen amoniacal a una temperatura de 30°C i 45°C .

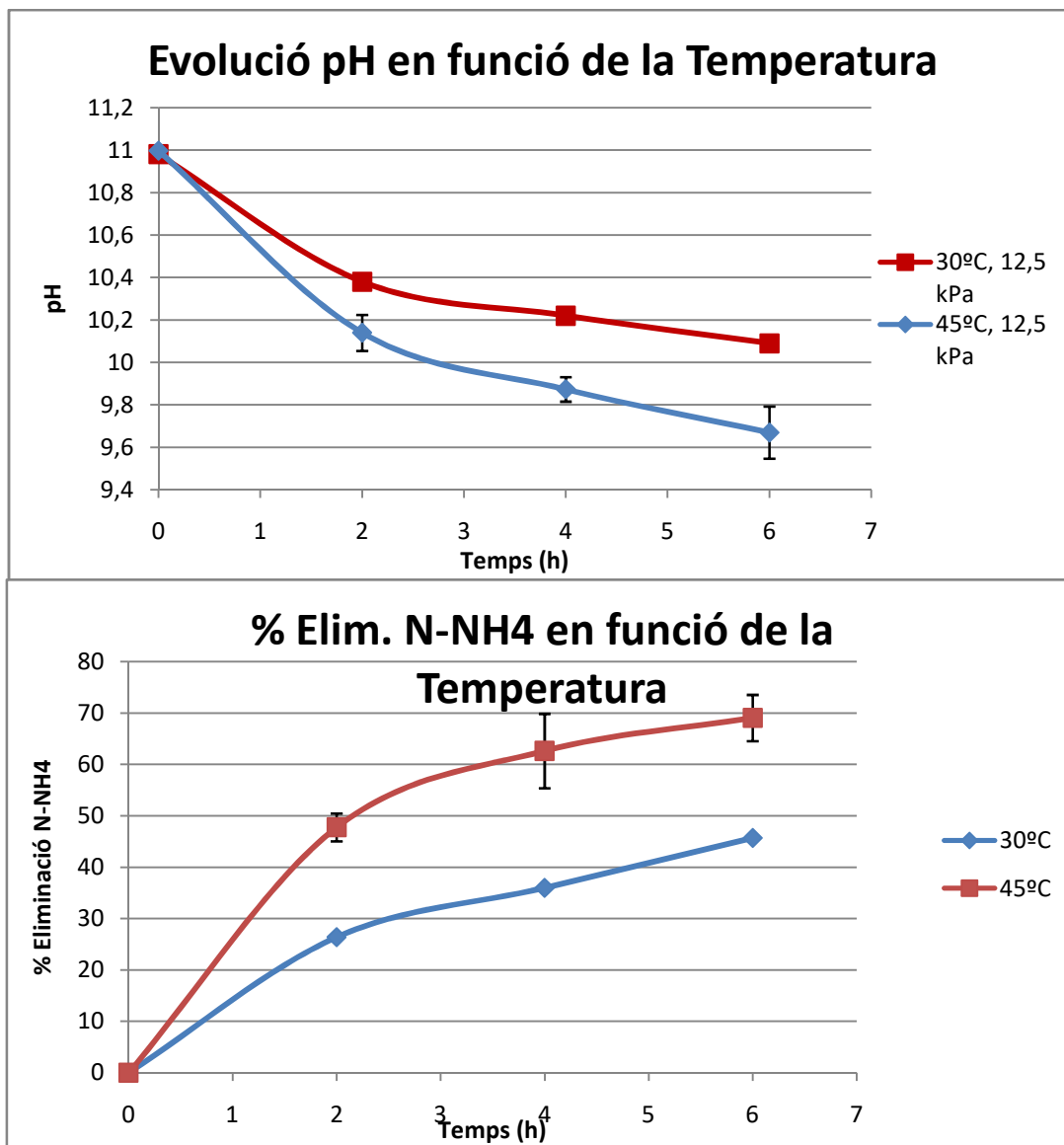


Figura 20 i 21. Evolucions de pH i % Eliminació de nitrogen amoniacal corresponents al muntatge 3 (rotavapor al buit) comparant l'efecte de la temperatura (30 °C, 45°C) a 12,5 kPa.

Tal com es pot observar, a una temperatura més elevada la disminució de pH és més marcada, arribant a un pH final de 9,7 i 10,1 per una temperatura de treball de 45°C i 30°C, respectivament. No obstant, malgrat aquesta baixada de pH més pronunciada a 45°C, l'eficiència a aquesta temperatura es del 68,9%, en front del 45,7% a 30°C.

5.1.4. Assaig 4

En l'assaig 4 s'ha estudiat l'efecte del tipus de purí sobre l'eficiència, amb els paràmetres operacionals òptims, així com la captació de l'amoniac evaporat en la trampa àcida.

A la figura 22 es presenta l'eliminació de N-NH_4^+ per als diferents tipus de purins (fresc i digerit) així com una alimentació sintètica amb característiques similars al purí fresc.

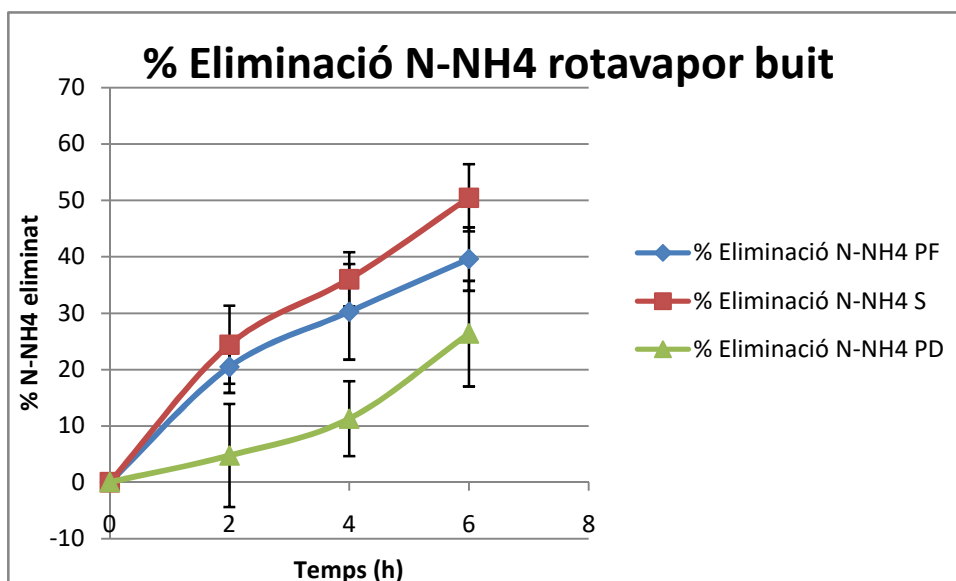


Figura 22. Eliminació N-NH₄ per a diferents purins a un sistema rotavapor-buit-trampa.

En referència a l'evaporació de N-NH₄⁺ s'ha observat una major eficiència per a Sintètic (50%), seguit del Purí Fresc (40%), i finalment Purí Digerit (26%). Aquest fet sembla relacionat amb el contingut de sòlids que presenten les mostres utilitzades (Taula 3). A menor contingut de sòlids (sintètic), la resistència a l'evaporació és menor, essent el valor d'evaporació del purí digerit (major contingut en sòlids) el menor.

Els resultats referents a les característiques de l'aigua amoniacal obtinguda a les trapes es presenten conjuntament amb els resultats obtinguts en els assajos amb la planta pilot AMMONEVA al final de l'apartat.

A la Taula 9 es recullen de manera resumida els resultats d'evaporació de N-NH₄ en el sistema rotavapor.

Taula 9. Resultats preliminars de recuperació de N-NH₄ dels purins al rotavapor.

		pH inicial	pH final	% Eliminació N-NH ₄	Desviació estàndard
Sintètic	Assaig 34h (70°C)	11,0	10,95	24,2	-
	Aspiració 4h (50°C)	10,99	10,69	54,3	0,29
	Buit rotavapor + trampes 6h (20 kPa; 45°C)	10,97	10,82	50,4	5,97
Purí Fresc 1	Assaig 34h (70°C)	10,98	9,76	47,0	-
	Aspiració 4h (50°C)	11,01	10,20	33,4	1,48
	Buit rotavapor 6h (12,5 kPa; 30°C)	10,98	10,09	45,7	-
	Buit rotavapor 6h (12,5 kPa; 45°C)	11,00	9,67	68,9	4,56
	Buit rotavapor 6h (12,5 kPa; 45°C)	10,00	8,86	41,5	5,50
	Buit rotavapor 6h (12,5 kPa; 45°C)	9,01	7,87	3,0	0,82
Purí Fresc 2	Buit rotavapor + trampes 6h (20 kPa; 45°C)	11,00	10,79	39,6	5,62
Purí Digerit	Buit rotavapor + trampes 6h (20 kPa; 45°C)	11,03	10,88	26,4	9,37

Els resultats de la Taula 9 ens indiquen la importància dels paràmetres temperatura, pH i pressió, sobre l'eficiència del procés. Tal com era d'esperar s'aconsegueix una major eficiència en l'evaporació de nitrogen amoniacal a major temperatura, major pH i menor pressió (buit). No obstant, cal regular la temperatura per tal de limitar l'evaporació d'aigua alhora que disminuir la despesa energètica.

Així mateix, el contingut inicial de N-NH₄⁺ també és un paràmetre important, ja que, utilitzant les condicions òptimes, el purí fresc 1 (2.783 mg/L) presenta una eficiència de 69% i el purí fresc 2 (1.637 mg/L) de 40%. No obstant, el purí digerit (4.462 mg/L) presenta una eficiència d'evaporació menor als purins frescos. Aquí apareix la hipòtesi de la significança del contingut de sòlids totals i la seva relació amb el contingut de N-NH₄⁺. A major contingut de ST s'observa un decreixement en l'eficiència d'evaporació.

5.2. Sistema AMMONEVA

5.2.1. Assaig 1

L'eliminació (evaporació) del nitrogen amoniacal es presenta en les Figures 23 i 24 per un volum d'operació de 20 L i 10 L respectivament. Així mateix, a la Taula 10 es presenta un resum de resultats d'aquests assajos.

Tal com es pot veure a la Figura 23, amb un volum de 20 L de purí, l'eficiència d'eliminació a l'Ammoneva es només del 13%, molt més baixa que l'obtinguda en els assajos al laboratori.

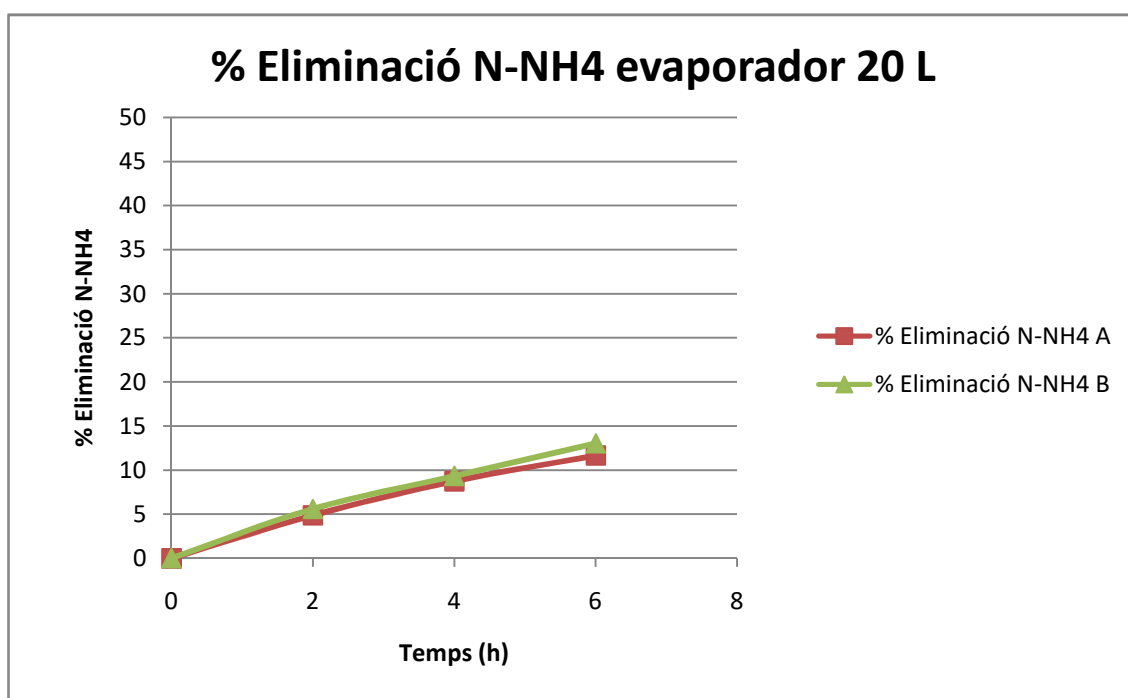


Figura 23. Eliminació N-NH₄ en assajos evaporador 20L purí fresc. (A): 30°C, 13 kPa; (B): 45°C, 15 kPa.

En vista d'aquesta baixa eficiència, es va plantejar fer canvis en la planta pilot: canviar la pala d'agitació per augmentar la turbulència.

Tal com es pot veure a la Figura 24 l'eficiència d'eliminació de nitrogen amoniacal ha augmentat fins al 44% quan es va assajar amb purí fresc, i fins al 48% quan es va assajar amb purí digerit.

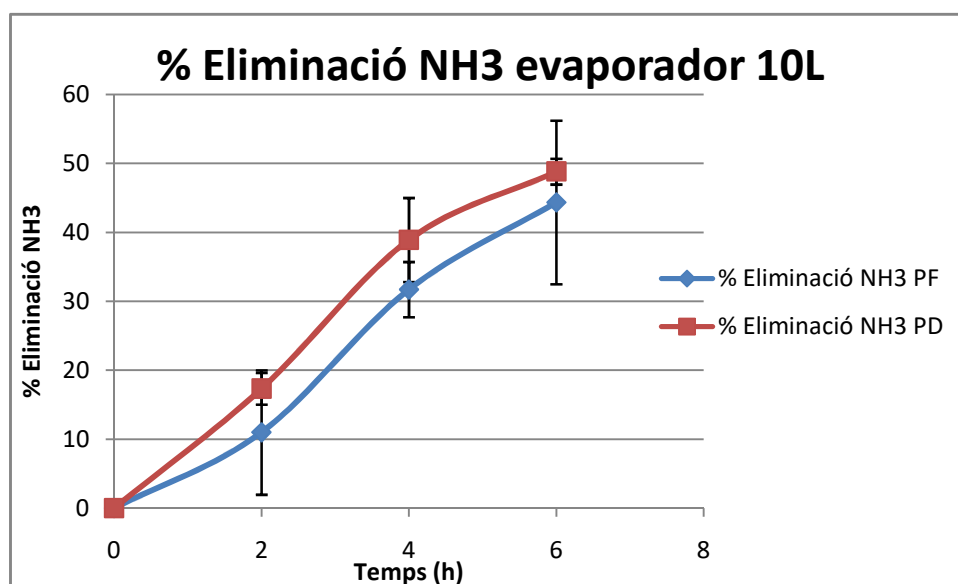


Figura 24. Eliminació NH_4 en assajos evaporador 10L purí fresc (PF) i purí digerit (PD). 3 rèpliques a 45°C; 20 kPa.

Taula 10. Taula resum dels resultats evaporador.

		Purí	pH inicial	pH final	% Eliminació NH_3
Volum 20 L	30°C / 20 kPa		11,01	10,80	1,71
	30°C / 13 kPa	Fresc	11,33	11,01	11,66
	45°C / 15 kPa		10,43	10,29	13,05
Volum 10 L	45°C / 20 kPa		11,36	11,22	42,20
	45°C / 20 kPa	Fresc	10,61	10,22	45,40
	45°C / 20 kPa		10,45	10,10	45,48
	45°C / 20 kPa		11,39	10,99	62,52
	45°C / 20 kPa	Digerit	10,88	10,47	41,75
	45°C / 20 kPa		10,95	10,50	42,21

En vista dels resultats obtinguts sembla que els canvis realitzats en l'evaporador i la disminució de volum (augment relació superfície/volum) han suposat una millora en referència a l'evaporació de NH_3 , suposant un augment de 10-15% a 40-45% de N-NH_4^+ evaporat.

A més, la similitud en l'evaporació entre els assajos de PF i PD pot ser donada per les diferències en el contingut de sòlids i la concentració de N-NH_4^+ . Com més contingut en sòlids del purí, més dificultat en l'hora d'evaporar, probablement degut a la interferència de les

partícules sòlides. Mentre que a major concentració de N-NH_4^+ s'observa una millora en l'evaporació.

Tot i l'eficiència en l'evaporació obtinguda per PF i PD cal destacar l'efecte del contingut inicial de nitrogen amoniacal. El purí digerit, que presenta un contingut tres vegades superior al purí fresc, evapora una quantitat superior de N-NH_4^+ . Calculant el flux d'evaporació expressat en $\text{g NH}_{3\text{evaporat}}/\text{m}^2\text{h}$ s'observa clarament la seva importància.

A la Taula 11 es presenten els paràmetres volum d'assaig, concentració inicial de N-NH_4 i el flux d'evaporació per als assajos realitzats fins al moment. A la Figura 25, el flux d'evaporació de nitrogen amoniacal en front de la concentració inicial del purí utilitzat.

Taula 11. Taula resum del flux d'evaporació.

Volum inicial (L)	Contingut inicial N-NH_4^+ (ppm)	Flux evaporació ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$)
20	1.199	6,59
20	3.048	20,64
10	1.728	18,14
10	4.376	48,83

Observem aquí la influència tant de la relació superfície/volum com del contingut inicial de N-NH_4^+ , ja que amb menys volum d'operació el flux és major, augmentant també a mesura que la concentració inicial de nitrogen amoniacal és superior. Cal remarcar que amb el canvi de volum també s'han realitzats les modificacions en l'evaporador (agitació).

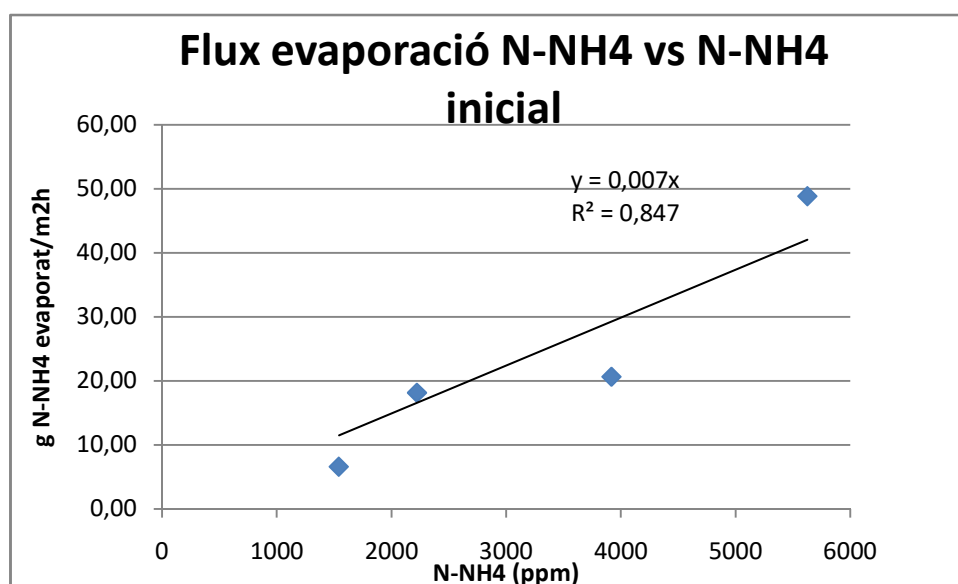


Figura 25. Flux d'evaporació de nitrogen amoniacal en funció de la seva concentració inicial.

5.2.2. Assaig 2

En referència a les cinc proves amb els diferents purins, es presenten l'eliminació de N-NH_4^+ dels diferents assajos realitzats així com l'evolució de NH_4^+ en el temps a la Figura 26 i 27. A més s'han analitzat el contingut de sòlids i nitrogen amoniacal de les mostres per poder-ho comparar tant amb l'eficiència d'eliminació com amb el flux d'eliminació/evaporació.

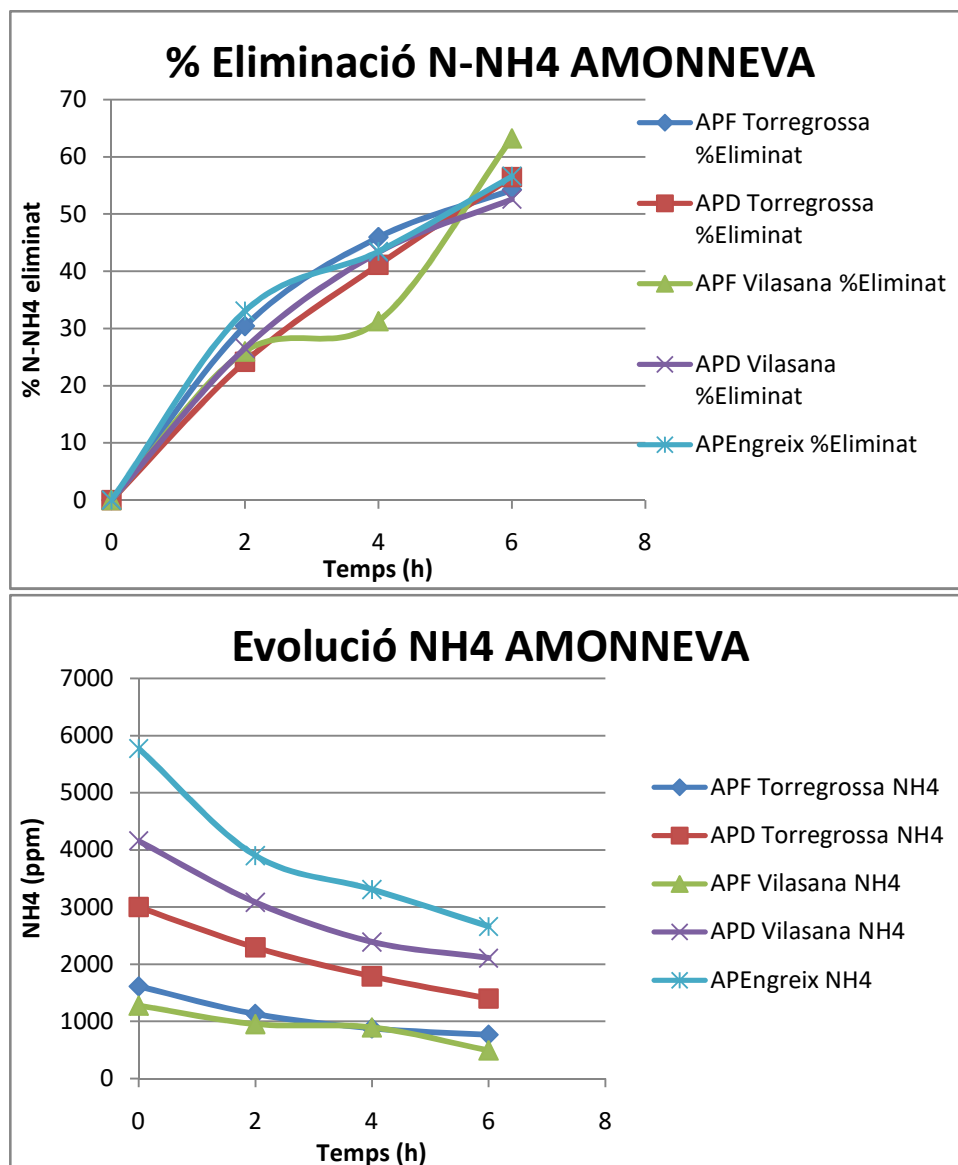


Figura 26 i 17. Eficiència en l'eliminació de nitrogen amoniacal en el sistema AMONNEVA amb diferents tipus de purí. Evolució del contingut de N-NH_4 en els diferents assajos.

Tal com s'observa, l'eliminació en tots els casos es similar, 54% PF Torregrossa, 56% PD Torregrossa, 63% PF Vilasana, 52% PD Vilasana, 56% P Engreix.

Aquest fet reforça la teoria de que l'agitació és el factor clau, que afavoreix l'homogeneïtzació de la mescla i l'intercanvi líquid-gas en superfície.

Així doncs, tot i la semblança en l'eficiència d'eliminació, els purins amb més contingut inicial de nitrogen amoniacal presenten un flux d'eliminació superior, tal com s'observa a la Figura 28.

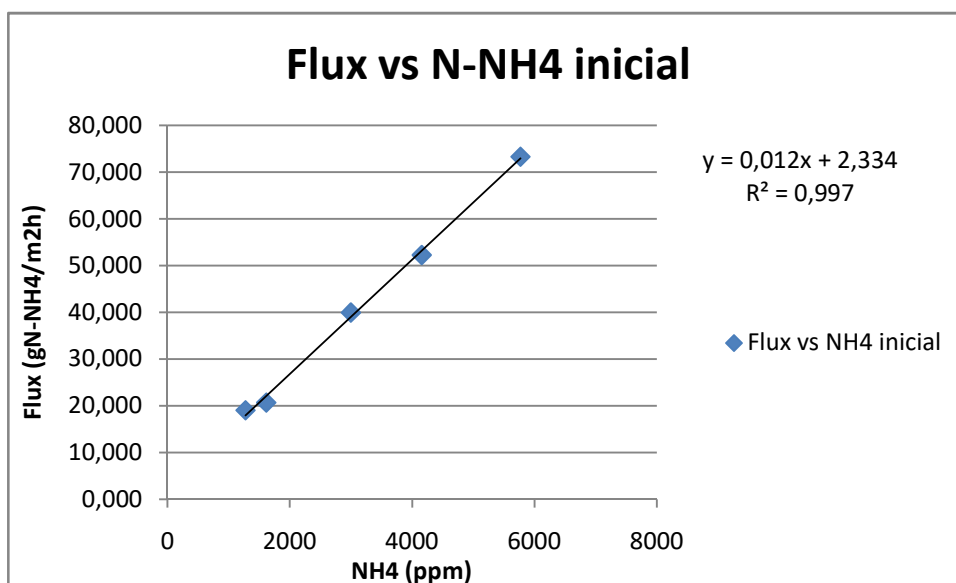


Figura 28. Flux d'eliminació de nitrogen amoniacal en funció del seu contingut en N-NH4 inicial.

Quan s'analitza la importància del contingut de sòlids totals inicials en referència al flux s'observa també una relació lineal (Figura 29) on sembla que a més contingut de sòlids, major és l'evaporació, fet que indica que la concentració d'amoníac (que afavoreix l'evaporació) és més important que el contingut de sòlids (que limitaria l'evaporació).

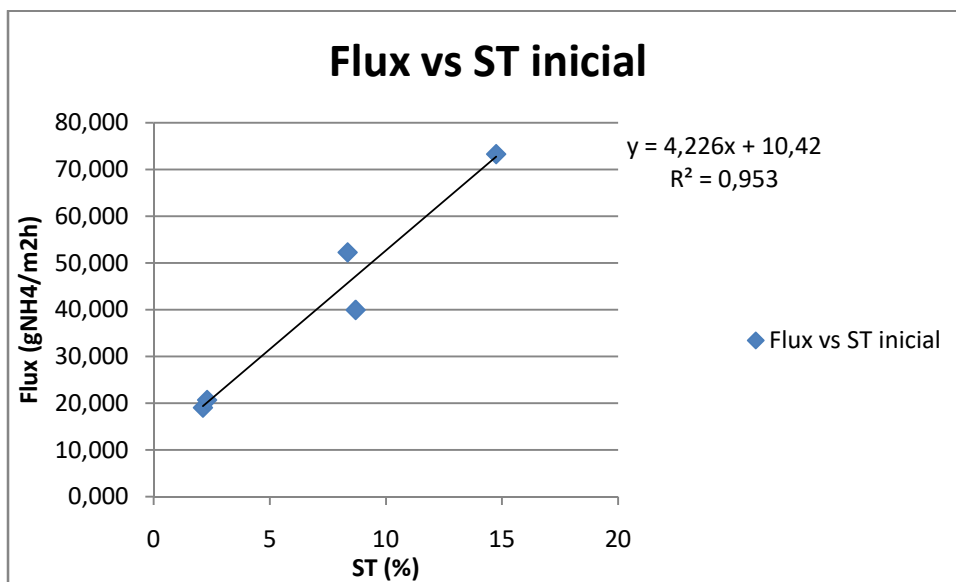


Figura 29. Flux d'eliminació de nitrogen amoniacal en funció del seu contingut inicial de ST.

És important destacar que cal tenir present el factor agitació, com s'ha indicat abans, l'agitació afavoreix l'intercanvi líquid-gas en superfície i promou una millor homogeneïtzació, i per tant sembla que pot compensar l'efecte físic de la presència de partícules.

Després d'analitzar aquests resultats, es pot concloure que si es disposa d'una agitació suficient, l'efecte de la presència de sòlids no és important i que és el contingut inicial de N-NH_4^+ el factor més important. Tal com era d'esperar, a major concentració inicial de N-NH_4^+ major flux d'evaporació.

5.3. Caracterització de les aigües amoniacals

A continuació es presenta la caracterització de les diferents aigües amoniacals obtingudes en els assajos realitzats.

5.3.1. Aigües amoniacals Rotavapor

En el Rotavapor s'han realitzat assajos amb purí fresc i purí digerit a pH 11, 45°C de temperatura i una pressió de 20kPa. En total 6 assajos, 3 rèpliques per cada tipus de purí, en els quals s'ha recollit l'amoníac evaporat en un sistema de trampes.

El sistema de trampes es troba connectat entre la sortida del rotavapor i la bomba de buit, fent que tot el que s'evapora passi per elles aconseguint recuperar l'amoníac volatilitzat, així com compostos volàtils amb càrrega orgànica que hagin pogut desprendre's (p.ex. AGV). Es per això que el sistema està format per una trampa àcida (pH=0) amb àcid sulfúric, per retenir l'amoníac, seguit d'una trampa bàsica (pH=12) amb sosa, per capturar la matèria orgànica volàtil.

A continuació es presenten a les Taules 12 i 13 la caracterització (pH, N-NH_4 i DQO) de la solució aquosa de les trampes, i la variació de pH i acumulació de NH_4 i DQO de les trampes àcida i bàsica respectivament. A l'inici de l'assaig PD3 (Taula 12) es va renovar la trampa per evitar una possible saturació d'amoníac en aquesta.

Taula 12. Resultats trampa àcida rotavapor.

Àcida	pH	NH_4 (mg/L)	DQO (mgO ₂ /kg)	Variació pH	NH_4 acumulat mg/L	DQO acumulada (mgO ₂ /kg)
PF2 inicial	0	134	141	0	292	-52
PF2 final	0	426	89			
PF3 inicial	0	443	84	0	262	25
PF3 final	0	705	109			
PD1 inicial	0	1378	84	0	598	20
PD1 final	0	1976	104			
PD2 inicial	0	2113	199	0	1521	-81
PD2 final	0	3634	118			
PD3 inicial	0	22	113	0	851	7
PD3 final	0	873	120			

Taula 13. Resultats trampa bàsica rotavapor.

Bàsica	pH	NH ₄ (mg/L)	DQO (mgO ₂ /kg)	Variació pH	NH ₄ acumulat mg/L	DQO acumulada (mgO ₂ /kg)
PF2 inicial	12,31	0	205	-0,11	0	149
PF2 final	12,2	0	354			
PF3 inicial	12,18	0	181	0,02	0	-32
PF3 final	12,2	0	149			
PD1 inicial	11,79	0	173	0,16	0	0
PD1 final	11,95	0	173			
PD2 inicial	11,98	0	155	-0,41	0	-28
PD2 final	11,57	0	127			
PD3 inicial	11,66	1	185	-0,17	5	179
PD3 final	11,49	6	364			

En referència a la trampa àcida podem observar que el pH es manté estable a 0, ja que l'amoníac acumulat no supera la concentració d'àcid sulfúric afegit per fixar-lo, tot i que podem veure que si que s'aconsegueix un fixació si analitzem la concentració de nitrogen amoniacal determinada (màxim de 1521mg/L). Respecte a la DQO no s'observa cap canvi significatiu amb valors tant negatius com positius d'acumulació, però en cap cas superant el límit d'abocament establert per la normativa.

Per contra, en la trampa bàsica no s'aprecia acumulació d'amoníac, ja que el pH bàsic impedeix la seva retenció, a més de que ja s'ha acumulat una gran part a la trampa àcida. Aquí si que s'observa una acumulació de DQO superior al límit d'abocament en alguns dels casos, però amb poca significança si s'analitzen tots els assajos en conjunt.

La diferència més significativa entre purí fresc i digerit és una major acumulació de N-NH₄ en purí digerit possiblement a causa d'una major concentració inicial d'aquest en el purí digerit.

5.3.2. Aigües amoniacals AMMONEVA

En la planta pilot AMONNEVA s'han realitzat cinc assajos amb diferents tipus de purí a pH 11, 45°C de temperatura i una pressió de 40kPa. S'han realitzat els cinc assajos sense canviar les trampes per tal d'aconseguir la màxima acumulació d'amoníac possible i trobar el seu límit.

El sistema de trampes ha estat modificat per intentar captar el màxim amoníac possible. Es tracta d'una trampa amb aigua, per intentar saturar-la, una buida per recollir possible condensat de la trampa d'aigua i, finalment, una trampa àcida per recollir tot l'amoníac que pugui escapar-se de la trampa d'aigua abans d'entrar a la bomba de buit.

A continuació es presenten a les Taules 14 i 15 els resultats analitzats de pH, N-NH₄ i DQO de les trampes, i la variació de pH i acumulació de NH₄ i DQO de les trampes aigua i àcida respectivament.

Taula 14. Resultats trampa aigua AMONNEVA.

Aigua	pH	NH4 (mg/L)	DQO (mgO2/kg)	Variació pH	NH4 acumulat mg/L	DQO acumulada (mgO2/kg)
PF Torregrossa inicial	7,21	0	72	-	926	339
PF Torregrossa final	-	926	411			
PD Vilasana inicial	10,07	970	635	0,76	2441	96
PD Vilasana final	10,83	3411	731			
Pengreix inicial	10,49	3349	238	0,19	-1	321
Pengreix final	10,68	3348	559			
PD Torregrossa inicial	10,33	4063	-	0,53	-1419	407*
PD Torregrossa final	10,86	2644	407			
PF Vilasana inicial	-	2835	-	-	-1758	636*
PF Vilasana final	10,24	1077	636			

Taula 15. Resultats trampa àcida AMONNEVA.

Àcida	pH	NH ₄ (mg/L)	DQO (mgO ₂ /kg)	Variació pH	NH ₄ acumulat mg/L	DQO acumulada (mgO ₂ /kg)
PF Torregrossa inicial	0	0	354	0	11590	207
PF Torregrossa final	0	11590	561			
PD Vilasana inicial	0	11434	-	0	35257	767*
PD Vilasana final	0	46691	767			
Pengreix inicial	0	47569	633	2,15	39853	47
Pengreix final	2,15	87422	680			
PD Torregrossa inicial	8,12	89009	-	0,24	-4718	602*
PD Torregrossa final	8,36	84291	602			
PF Vilasana inicial	8,25	87549	-	-0,25	-15573	434*
PF Vilasana final	8	71976	434			

En referència a la trampa d'aigua observem un ràpid augment en el pH ja des del primer assaig, augmentat el pH de 7 a 10, així com una variació entre 10-11 en la resta d'assajos a causa de la ràpida saturació de la trampa amb l'amoníac capturat. Això es tradueix a un màxim d'acumulació d'amoníac en el segon assaig de 2441mg/L, seguit d'una disminució *a posteriori* quan la trampa ja no pot admetre més N-NH₄ i l'amoníac és arrossegat per l'efecte del corrent de la bomba de buit. Pel que fa a la DQO acumulada, els valors són superiors a l'evaporador (339 mgO₂/kg) a causa del major volum tractat de purí, superant el límit d'abocament.

A la trampa àcida trobem el punt d'inflexió al tercer assaig, quan el pH comença a pujar, és a dir, l'àcid sulfúric utilitzat ja ha capturat estequiomètricament el màxim d'amoníac i el pH comença a basificar-se. Això es tradueix en un màxim de N-NH₄ acumulat de 89009 mg/L, i a partir d'aquest moment igual que passa a la trampa d'aigua, per l'efecte d'arrossegament de la trampa de buit el N-NH₄ acumulat comença a disminuir. Pel que fa a la DQO acumulada es produeix una acumulació inferior que en la trampa d'aigua amb un màxim de 207 mgO₂/kg, igualment superior al límit d'abocament permès per la legislació vigent.

Podem concloure que el purí digerit aporta una major acumulació de N-NH_4 que el purí fresc a causa de la seva major concentració inicial. El pH bàsic dificulta la captació d'amoniac però és útil per a la captació de volàtils orgànics.

A l'hora de plantejar un sistema de recuperació d'amoniac es necessari un control de la variació del pH per canviar les trampes o afegir-hi el reactiu pertinent per tal d'evitar pèrdues del que ja s'havia captat. En els assajos realitzats sense canviar les trampes cal mencionar que al no ser un sistema totalment estanc, entre assajos s'han produït variacions en els paràmetres analitzats.

6. Conclusions

En aquest estudi s'ha buscat separar l'amoniac contingut en purí de porc per tal de reduir problemes de contaminació en el seu abocament, i alhora produir o bé un fertilitzant natural o bé utilitzar aquest bioamoniac per a la producció d'urea per tal de reduir les emissions d'òxids de nitrogen en el transport rodat.

A continuació es recullen les principals conclusions de l'estudi:

1. Pel que fa als assajos realitzats a escala laboratori amb el rotavapor, es pot indicar el següent:
 - a. Els paràmetres principals que determinen l'eficiència d'evaporació de N-NH_4^+ són el pH, la temperatura i la pressió (buit).
 - b. Utilitzant una pressió de 12,5 kPa, les condicions òptimes per evaporar nitrogen amoniacal i minimitzar l'evaporació d'aigua són $\text{pH}=11$ i $T^a=45^\circ\text{C}$.
2. Pel que fa als assajos amb la planta pilot AMMONEVA, les principals conclusions són le següents:
 - a. El factor superfície/volum de l'evaporador és un factor determinant en la velocitat d'evaporació de N-NH_4^+ , a major superfície aconseguim una major eficiència en levaporació.
Les modificacions realitzades en l'evaporador (canvi de pala d'agitació) han resultat en un augment significatiu de l'eficiència del sistema. S'ha aconseguit una major homogeneïtzació de la mescla i s'ha afavorit l'intercanvi gas/líquid en superfície.
 - b. El flux d'evaporació està directament relacionat amb la concentració inicial de nitrogen amoniacal. S'ha assolint un flux màxim de $50 \text{ gN-NH}_4/\text{m}^2\text{h}$ quan la concentració inicial del purí és de 4376 mg/L .
 - c. Si es disposa d'una agitació suficient, l'efecte de la presència de sòlids en suspensió es menyspreable, sent el contingut inicial de N-NH_4^+ el paràmetre que determina el flux d'evaporació.
3. Pel que fa al funcionament de les trapes i la caracterització de les aigües amoniacals, indicar el següent:
 - a. La presència d'una trampa bàsica, assajos amb el rotavapor, permet capturar una part important dels compostos orgànics volàtils, arribant-se a valors de DQO de fins $364 \text{ mgO}_2/\text{L}$.
 - b. La trampa àcida, en el sistema rotavapor, permet capturar una gran part de l'amoniac amb una contaminació orgànica relativament baixa. La DQO es troba en tots els casos al voltant de $100\text{mgO}_2/\text{L}$.
 - c. La inclusió d'una trampa amb aigua, en el pilot, permet capturar fins a 4000 mg/L de N-NH_4^+ amb una contaminació orgànica de fins a $730 \text{ mgO}_2/\text{L}$.

- d. La trampa àcida emplaçada a continuació (pilot), permet capturar fins a 87,5 g/L de N-NH_4^+ , i la contaminació orgànica es manté en valors relativament baixos, entre 354 – 767 $\text{mg}_{\text{O}_2}/\text{L}$.

Com a conclusió general es pot indicar que el procés d'evaporació al buit d'amoníac es presenta com una estratègia de tractament que permet recuperar part de l'amoníac contingut en els purins. A la seva vegada, l'amoníac recuperat en forma d'aigües amoniacals té unes característiques adequades per al seu ús com a fertilitzant. Així mateix, una posterior depuració i concentració, faria possible el seu ús com a matèria primera per a la síntesi d'urea, utilitzada com additiu en els sistemes de control d'emissions de NO_x produïdes en els processos de combustió.

7. Consideracions futures

Per finalitzar aquest estudi es considera oportú proporcionar tant consideracions de millora respecte els resultats obtinguts, com passes futures per seguir avançant en aquest àmbit d'investigació.

En vista de la importància que presenta el paràmetre relació superfície/volum es planteja dissenyar un reactor que maximitzi la superfície de contacta gas-líquid i així incrementar el flux d'evaporació.

Així mateix, és necessari estudiar amb més detall el disseny i operació de les trampes, tant des del punt de vista de reactius utilitzats, com en l'ordre dels mateixos, per tal d'aconseguir una aigua amoniacal lliure d'impureses i concentrada al màxim en amoníac.

Finalment, caldria fer un disseny i operació d'un reactor de síntesi d'urea, per tal d'explorar les possibilitats d'utilitzar l'amoníac obtingut dels purins com a matèria prima per obtenir una solució d'urea; i que aquesta tingués les característiques acord amb la normativa susceptible d'usar-se en el control dels òxids de nitrogen generats en els motors de combustió.

8. Referències bibliogràfiques

- Baldasano J.M. (1999). *Contaminación Atmosférica I: Historia y Elementos Básicos*. TecnoAMBIENTE, IX, 89: 19-22.
- Bonmatí, A. (2001). *Usos de la energía térmica para la mejora del proceso de digestión anaerobia de purines de cerdo y para la recuperación de productos de interés*. Tesis Doctoral. Universidad de Lleida.
- Bonmatí, A., Flotats, X. (2002). *Air stripping of ammonia from pig slurry: characterisation and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion*. Laboratory of Environmental Engineering, Department of Environment and Soil Science, University of Lleida, Av. Rovira Roure 177, E-25198 Lleida, Spain Accepted 16 August 2002.
- Bonmatí, A., Flotats, X. (2003a). A. Bonmatí, X. Flotats. *Air stripping of ammonia from pig slurry: characterization and feasibility as a pre- or post-treatment to mesophilic anaerobic digestion*. Waste Manage., 23 (3) (2003), pp. 261–272.
- Bonmatí, A., Flotats, X. (2003b). *Pig slurry concentration by vacuum evaporation: influence of previous mesophilic anaerobic digestion process*. J. Air Waste Manage. Assoc., 53 (1) (2003), pp. 21–31.
- Borsos, E., Makra, L., Béczi, R., Vitányi, B., Szentpéteri, M. (2003). *Anthropogenic air pollution in the ancient times*. Universitatis Szegediensis, Tom. 36-37, 5-15.
- Cerrillo, M., Palatsi, J., Comas, J., Vicens, J., Bonmati, A. (2015). *Struvite precipitation as a technology to be integrated in a manure anaerobic digestion treatment plant – removal efficiency, crystal characterization and agricultural assessment*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 90 (6) (2015), pp. 1135–1143.
- Directiva 84/360/CEE del Consejo relativa a la lucha contra la contaminación atmosférica procedente de las instalaciones industriales.
- Directiva 98/70/CE relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo.
- Environmental Protection Agency, Clean Air Technology Center (MD-12), Information Transfer and Program Integration Division, Office of Air Quality Planning and Standards, U.S. (1999). *EPA Boletín Técnico: Óxidos de nitrógeno (NOx) ¿Por qué y cómo se controlan?.* Research Triangle Park, North Carolina 2711.
- Fangmeier, A., Hadwiger-Fangmeier, A., Van der Eerden, L., Jager, H.J. (1994). *Effects of atmospheric ammonia on vegetation: a review*. Environ. Pollut. 86, 43-82.
- Gerber, P.J., Steinfeld, H., Henderson, B., Mottet, A., Opio, C., Dijkman, J., Falcucci, A., Tempio, G. (2013). *Tackling Climate Change through Livestock e a Global Assessment of Emissions and Mitigation Opportunities*. Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), Rome.

Göppert, U., Maurer, G. (1988). *Vapor-liquid equilibria in aqueous solutions of ammonia and carbon dioxide at temperatures between 333 and 393 K and pressures up to 7 MPa*. Fluid Phase Equilibria No. 41 (1988) 153-185.

Hoffmann, I. (2011). *Livestock biodiversity and sustainability*. Livest. Sci. 139, 69-79.

Kurz, F., Rumpf, B., Maurer, G. (1995). *Vapor-liquid-solid equilibria in the system NH₃-CO₂-H₂O from around 310 to 470 K: New experimental data and modeling*. Fluid Phase Equilibria No.104 (1995) 261-275.

Laureni, M., Palatsi, J., Llovera, M., Bonmatí, A. (2013). *Influence of pig slurry characteristics on ammonia stripping efficiencies and quality of the recovered ammonium-sulfate solution*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 2013;88:1654–1662.

Le Corre, K.S., Valasami-Jones, E., Hobbs, P., Parsons, S.A. (2009). *Phosphorus Recovery from Wastewater by Struvite Crystallization: A Review*. Pages 433-477 | Published online: 28 May 2009. DOI: <http://dx.doi.org/10.1080/10643380701640573>.

Marks, A.L.; Luthy, R.G.; Diweker, U.M. (1994). *Semi-Continuous Evaporation Model for Leachate Treatment Process Evaluation*; Environ. Prog. 1994, 13 (4), 278-289.

Meschini, D., Busini, V., Van Ratingen, S.W., Rota, R. (2014). *Modeling of pollutant dispersion in street canyon by means of CFD*. PSAM 2014 - Probabilistic Safety Assessment and Management.

Moreau, P., Ruiz, L., Vertes, F., Baratte, C., Delaby, L., Faverdin, P., Gascuel-Oudoux, C., Piquemal, B., Ramat, E., Salmon-Monviola, J., Durand, P. (2013). *CASIMOD'N: an agro-hydrological distributed model of catchment-scale nitrogen dynamics integrating farming system decisions*. Agric. Syst. 118, 41-51.

Palmgren, F., Berkowicz, R., Ziv, A., Hertel, O. (1999). *Actual car fleet emissions estimated from urban air quality measurements and street pollution models*. Science of the Total Environment, 235 (1-3), pp. 101-109.

Pawllkowski, E.M., Newman, J., Prausnitz, J.M. (1982). *Phase equilibria for aqueous solutions of ammonia and carbon dioxide*. Ing. Eng. Chem. Process Des. Dev. No. 21 (1982) 764-770.

He Qingyao, Wang Wenchao, Liu Lu, Yu Ge, Yan Shuiping (2016). *Ammonia nitrogen separation performance and kinetics from biogas slurry using vacuum distillation method*. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 32(17): 191-197 doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2016.17.026.

Romero, M.E., Tarazona, A. (2014). *Curso química industrial inorgánica, Industria del amoníaco*. Universidad Nacional Santiago de Antunez de Mayolo, facultad de ingeniería industrias alimentarias (UNASAM).

Rossotti H. (1993). *Fire*. Oxford University Press, Oxford.

Seinfeld, J.H. (2004). *Air pollution: A half century of progress*. AIChE Journal, Vol. 50, No. 6, pp. 1096-1108.

Siciliano, A. and De Rosa, S. (2014). *Recovery of ammonia in digestates of calf manure through a struvite precipitation process using unconventional reagents*. Environmental Technology Vol. 35 , Iss. 7, 2014.

Steinfeld, H., Gerber, P., Wassenaar, T., Castel, V., Rosales, M., de Haan, C. (2006). *Livestock's Long Shadow e Environmental Issues and Options*. Italy, FAO, Rome.

Teira, M^a R. (2008). Informe per a la millora de la gestió dels purins porcins a Catalunya. Generalitat de Catalunya. Consell Assessor per al Desenvolupament Sostenible. Barcelona, 2008. ISBN: 978-84-393-7712-2

Val del Río, A., Campos, J.L., Mosquera, A. (2016). *Technologies for the Treatment and Recovery of Nutrients from Industrial Wastewater*. Release Date: October, 2016 | Copyright: © 2017 | Pages: 391. ISBN13: 9781522510376 | ISBN10: 1522510370 | EISBN13: 9781522510383 | DOI: 10.4018/978-1-5225-1037-6.

Vinken, G. C. M., Boersma, K. F., Maasakkers, J. D., Adon, M., and Martin, R. V. (2014). *Worldwide biogenic soil NO_x emissions inferred from OMI NO₂ observations*, Atmos. Chem. Phys., 14, 10363-10381, doi:10.5194/acp-14-10363-2014.

Referències web:

Cerrillo, A. (2016). *Barcelona y Madrid, siempre al borde de la alerta por contaminación*. [online] La Vanguardia. Available at: <http://www.lavanguardia.com/vida/20161114/411836970975/barcelona-madrid-alerta-contaminacion.html> [Accessed 23 Oct. 2016].

Copplestone (2011). *Ammonia & urea process description Kapuni plant* [online] Available at: <https://www.ureaknowhow.com/ukh2/ru/library/638-2011-copplestone-ammonia-a-urea-process-description-kapuni-plant.html> [Accessed 23 Oct. 2016].

Cumminsfiltration (2013). *Aqueous Urea Solution (AUS 32) for NO_x reduction in dièsel engines* [online] Available at: https://www.cumminsfiltration.com/sites/default/files/pdf_archive/pdfs/product_lit/asia_pacific_brochures/LT36330AU.pdf [Accessed 13 Nov. 2016].

Def4you (2016). *What is SCR technology? | AdBlue - your GREEN choice*. [online] Def4you.co.nz. Available at: <http://www.def4you.co.nz/what-is-scr.html> [Accessed 13 Nov. 2016].

European Environment Agency (2015). *Air quality in Europe — 2015 report*. [online] Available at: <https://www.eea.europa.eu/publications/air-quality-in-europe-2015> [Accessed 13 Nov. 2016].

Fiat Group IVECO (2016). *SCR technology for EURO 5* [online] Available at: http://www.iveco.com/switzerland-de/Unternehmen/Documents/SCR_ENG.pdf [Accessed 13 Nov. 2016].

- Idescat (2016). *Idescat. Anuario estadístico de Cataluña. Cabezas de ganado porcino. Provincias*. [online] Available at: <https://www.idescat.cat/pub/?id=aec&n=452&lang=es> [Accessed 13 Nov. 2016].
- IPPC (2006). *Documento de referencia sobre las mejores técnicas disponibles en el ámbito de las grandes instalaciones de combustión*. [online] Available at : http://www.ipcc-nggip.iges.or.jp/public/2006gl/pdf/0_Overview/V0_1_Overview.pdf [Accessed 11 Oct. 2016].
- Mock, P., Tietge, U., Franco, V., German, J., Bandivadekar, A. (ICCT); Lingternik, N. (TNO); Lambrecht, U. (IFEU); Kühlwein (KISU); Riemersma, I. (Sidekick project Support) (2014). [online]. *FROM LABORATORY TO ROAD A 2014 UPDATE OF OFFICIAL AND "REAL-WORLD" FUEL CONSUMPTION AND CO2 VALUES FOR PASSENGER CARS IN EUROPE* Available at: http://www.theicct.org/sites/default/files/publications/ICCT_LaboratoryToRoad_2014_Report_English.pdf [Accessed 02 Sep. 2016].
- Olewioski, B. (2012). *Technology AdBlue - SCR, Euro 4, 5 i 6 | Blue Solution*. [online] Bluesolution.pl. Available at: <http://www.bluesolution.pl/technologie?lang=en> [Accessed 13 Nov. 2016].
- PRTR (2007). *NOx (Óxidos de nitrógeno) | PRTR España*. [online] Available at: <http://www.prtr-es.es/NOx-oxidos-de-nitrogeno,15595,11,2007.html> [Accessed 11 Oct. 2016].
- US EPA (2014). *ROE Home | Report on the Environment (ROE) | US EPA*. [online] Available at: <https://cfpub.epa.gov/roe/indicator.cfm?i=15> [Accessed 11 Oct. 2016].
- US EPA (2016). *Basic Information about NO2 | US EPA*. [online] Available at: <https://www.epa.gov/no2-pollution/basic-information-about-no2#Effects> [Accessed 11 Oct. 2016].
- US EPA (2016). *Technical Document on Control of Nitrogen Oxides From Municipal Waste Combustors* [online] Available at: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-07/documents/municipal.pdf> [Accessed 11 Oct. 2016].
- Vázquez, D. (2016). *El 41% dels aqüífers està contaminat per nitrats*. [online] EL PAÍS. Available at: https://cat.elpais.com/cat/2016/04/07/catalunya/1460053124_668336.html [Accessed 13 Nov. 2016].